

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-050607

(43)Date of publication of application : 15.02.2002

(51)Int.Cl.

H01L 21/304  
C23G 1/02  
C23G 1/14  
H01L 21/306

(21)Application number : 2000-236082

(71)Applicant : KAIJO CORP

(22)Date of filing : 03.08.2000

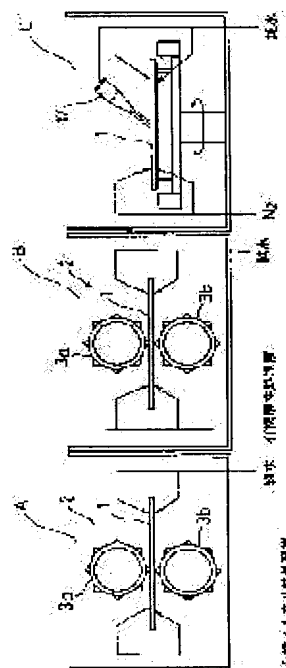
(72)Inventor : OKANO KATSUICHI  
ECHIGO TOMOMI  
OSAWA TADAYASU

## (54) SUBSTRATE TREATMENT METHOD

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a substrate treatment method which can prevent metal impurity ions from attaching, without corroding metallic wirings, etc., in a substrate surface, and can improve the cleanliness level of a substrate by surely removing particle and metal impurities which attach to a recess and a step part generated in a metal wiring.

**SOLUTION:** A substrate 1 is treated in a first process A for cleaning with organic alkaline treatment liquid, a second process B for cleaning after the first process by means of organic acid treatment liquid and a third process C for cleaning, after the second process by means of ultrasound cleaning fluid oscillated by ultrasonic wave. An organic alkaline treatment liquid and organic acid treatment liquid are non-reactive to a metallic material of a metal wiring of the substrate 1 and can improve the cleanliness level of the substrate 1, by preventing metal impurity ions from attaching, without corroding the metal wrings, etc., of a substrate surface; since it contains complexing agent which forms a complex with particles in a metallic material and metals included in polishing solution, when the substrate 1 is chemomechanically polished.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1]A substrate treating method which supplies grinding liquid to a substrate which has the metallic wiring in the state where a metallic material was exposed to the surface, performs chemical mechanical polishing treatment, and processes said substrate after this chemical mechanical polishing treatment, comprising:

It is nonresponsive organic alkali to said metallic material.

The 1st process of washing said substrate with organic alkaline treatment liquid containing metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex.

After said 1st process, it is nonresponsive organic acid to said metallic material.

Metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex.

[Claim 2]The substrate treating method according to claim 1 having the 3rd process of washing said substrate with a fluid for ultrasonic cleaning excited ultrasonically after said 2nd process.

[Claim 3]The substrate treating method according to claim 2, wherein said fluid for ultrasonic cleaning is pure water.

[Claim 4]The substrate treating method according to claim 2 or 3, wherein said 3rd process has a process which carries out a high velocity revolution and is dried after a fluid for ultrasonic cleaning washes said substrate.

[Claim 5]Said metallic material is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 4 being copper, tungsten, or aluminum.

[Claim 6]Said organic alkali is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 5 being quarternary ammonium salt and/or organic amine.

[Claim 7]Said quarternary ammonium salt Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), The substrate treating method according to claim 6 being at least one or more compounds chosen from a group which consists of trimethyl 2-hydroxyethyl ammonium hydroxide (TMAH) and trimethyl 2-hydroxyethyl ammonium hydroxide (Kolin).

[Claim 8]The substrate treating method according to claim 6, wherein said organic amine is at least one or more compounds chosen from a group which consists of trimethylamine, triethanolamine, ethylenediamine, guanidine, and a toluidine.

[Claim 9]A complexing agent which said organic alkaline treatment liquid contains has an annular skeleton in fluoride ion and molecular structure, And it is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 8 being at least one or more substances which choose an OH radical and/or an O<sup>-</sup> group which were combined with a carbon atom which constitutes this ring from a group which consists of a compound which it has one or more.

[Claim 10]Said organic alkaline treatment liquid a metal ligand including the 2nd complexing agent it has said 2nd complexing agent, A compound which has sulfur or carbon which is a donor atom, a compound which has nitrogen which is a donor atom, It is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 9 being at least one or more compounds chosen from a group which consists of a compound which has a carbonyl group as a compound and a metal

coordination group which have a carboxyl group as a metal coordination group.

[Claim 11] Said organic acid is an oxide particle and a complex of said metallic material carboxylic acid to form, and said carboxylic acid. It is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 10 being at least one or more compounds chosen from a group which consists of oxalic acid, citrate, malic acid, maleic acid, succinic acid, tartaric acid, malonic acid, and these salts.

[Claim 12] A complexing agent which said organic acid nature treating solution contains is a substrate treating method of any 1 statement among claims 1 thru/or claims 11 being poly aminocarboxylic acid and/or ammonium fluoride.

[Claim 13] Said poly aminocarboxylic acid Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Transformer 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), Nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), The substrate treating method according to claim 12 being at least one or more compounds chosen from a group which consists of N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine N,N',N'-Tori acetic acid (EDTA-OH) and these salts.

[Claim 14] A substrate treating method which supplies grinding liquid to a substrate which has the metallic wiring in the state where a metallic material was exposed to the surface, performs chemical mechanical polishing treatment, and processes said substrate after this chemical mechanical polishing treatment, comprising:

It is nonresponsive organic acid to said metallic material.

The 1st process of washing said substrate with an organic acid nature treating solution containing metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex.

After said 1st process, it is nonresponsive organic alkali to said metallic material.

Metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]This invention relates to a substrate treating method.

[0002]

[Description of the Prior Art]In recent years, while the miniaturization of electronic equipment progresses, multilayering of the wiring accompanying the densification of a semiconductor device is progressing, and it is considered as the art which carries out flattening of formation of the metallic wiring on a semiconductor substrate, or the interlayer insulation film of multilevel interconnection, and chemical and mechanical grinding (henceforth CMP) is used.

[0003]The mixture of the abrasive soap and chemicals in which CMP is called a slurry. It is the art which grinds the interlayer insulation film and metallic material on a semiconductor wafer, and carries out flattening of the film by making the semiconductor wafer as a substrate weld by pressure to the cloth called a buff, supplying (it is also hereafter called grinding liquid), and rotating a semiconductor wafer and/or a buff in this state.

[0004]On the semiconductor wafer surface as a substrate after being processed by CMP, the metaled ion and particles which were used for the metallic wiring on particle, such as used abrasive soap (an alumina particle and a silica particle), the metal impurity contained in chemicals, and a semiconductor wafer have adhered in large quantities. For example, since metal ions, such as copper, are diffused in a semiconductor wafer, reduce insulation resistance and have an adverse effect on a semiconductor device, they need to wash the semiconductor wafer surface to high cleanliness, and need to remove the ion and particles of particle or a metal impurity thoroughly.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]What is called RCA washing is performed as a washing disposal method of the substrate after being conventionally processed by CMP. RCA washing has the 1st process of removing particle, and the 2nd process of processing the substrate processed at the 1st process with acid solutions (DHF (rare fluoric acid) etc.), and removing a metal impurity, with an alkali solution (ammonia hydrogen peroxide solution).

[0006]However, the ammonia used at the 1st process of RCA washing tends to etch metal, and has the character in which the ion of the metal impurity contained in a solution adheres to a substrate face easily conversely. For example, when copper interconnect is exposed to a substrate face as metallic wiring, copper forms ammonia and a complex and is eluted, on a copper metallic wiring film, a detailed pit may occur and surface plane accuracy may fall. If the ion of a metal impurity adheres in this pit, fully removing will become difficult even if it performs washing by an acid solution at the 2nd process.

[0007]DHF (rare fluoric acid) used at the 2nd process has the strong solvent power over metal, and the metallic wiring film etc. which were exposed to the substrate face are easy to be etched.

[0008]If metallic wiring etc. are formed by CMP on the semiconductor wafer as a substrate as shown in drawing 8, what is called dishing will occur. Dishing is a phenomenon which a hollow generates in the center section of the embedded metallic wiring film, and drawing 8 is a sectional

view showing typically the state where dishing occurred on the semiconductor wafer as a substrate.

[0009]The metallic wiring exposed to the semiconductor wafer surface as a substrate, The interlayer insulation film 53 which consists of a silicon oxide ( $\text{SiO}_2$ ) film etc. is formed on the semiconductor wafer 1 which consists of a silicon (Si) board etc., Via the barrier film 52 which consists of titanium (Ti), titanium nitride (TiN), etc., the metallic wiring 51, such as copper (Cu), is embedded in the prescribed spot of the interlayer insulation film 53, and it is formed in it. Although grinding and removing the unnecessary portions of the metallic wiring 51 and the barrier film 52 by CMP in this process is performed, The metallic wiring 51 (for example, copper (Cu)) is soft compared with the barrier film 52, since the polishing speed is size, the surface center section of the metallic wiring 51 is ground superfluously, a hollow occurs, and the dishing 55 is formed.

[0010]And if the dishing 55 is formed, the step 56 will occur in the boundary part of the metallic wiring 51 and the barrier film 52, Even if particle, a metal impurity, etc. adsorb in this step 56 and the dishing 55 and the 1st process and 2nd process wash, sufficient cleaning effect may not be acquired. The barrier film 52 prevents the ion of the metal used for the metallic wiring 51 from being spread in the semiconductor wafer 54.

[0011]This invention was made in view of the above-mentioned point, and is \*\*\*\*. do not make the purpose corrode the metallic wiring etc. which were formed after it was alike and the metallic material had been exposed, and. And it is being able to prevent the adhesion of metal impurity ion to a substrate face, removing certainly the particle and the metal impurity adhering to the hollow produced in metallic wiring, or a step, and providing the substrate treating method which the cleanliness of a substrate can improve.

[0012]

[Means for Solving the Problem]A substrate treating method of this invention supplies grinding liquid to a substrate which has the metallic wiring in the state where a metallic material was exposed to the surface, and chemical mechanical polishing treatment is performed, Are a substrate treating method which processes said substrate after this chemical mechanical polishing treatment, and to said metallic material Nonresponsive organic alkali, The 1st process of washing said substrate with organic alkaline treatment liquid containing metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex, It has the 2nd process of washing said substrate with an organic acid nature treating solution containing metal contained in nonresponsive organic acid, and particles and said grinding liquid of said metallic material to said metallic material after said 1st process, and a complexing agent which forms a complex.

[0013]It has the 3rd process of washing said substrate with a fluid for ultrasonic cleaning excited ultrasonically after said 2nd process.

[0014]Said fluid for ultrasonic cleaning is pure water.

[0015]Said 3rd process has a process which carries out a high velocity revolution and is dried, after washing said substrate with a fluid for ultrasonic cleaning.

[0016]Said metallic material is copper, tungsten, or aluminum.

[0017]Said organic alkali is quarternary ammonium salt and/or organic amine.

[0018]Said quarternary ammonium salt Tetramethylammonium hydroxide (TMAH), They are at least one or more compounds chosen from a group which consists of trimethyl 2-hydroxyethyl ammonium hydroxide (TMAH) and trimethyl 2-hydroxyethyl ammonium hydroxide (Kolin).

[0019]Said organic amine is at least one or more compounds chosen from a group which consists of trimethylamine, triethanolamine, ethylenediamine, guanidine, and a toluidine.

[0020]Complexing agents which said organic alkaline treatment liquid contains are at least one or more substances which choose an OH radical and/or an  $\text{O}^-$  group which were combined with a carbon atom which has an annular skeleton in fluoride ion and molecular structure, and constitutes this ring from a group which consists of a compound which it has one or more.

[0021]Said organic alkaline treatment liquid a metal ligand including the 2nd complexing agent it

has said 2nd complexing agent, They are at least one or more compounds chosen from a group which consists of a compound which has sulfur or carbon which is a donor atom, a compound which has nitrogen which is a donor atom, a compound which has a carboxyl group as a metal coordination group, and a compound which has a carbonyl group as a metal coordination group. [0022] Said organic acid is carboxylic acid which forms an oxide particle and a complex of said metallic material, and said carboxylic acid is at least one or more compounds chosen from a group which consists of oxalic acid, citrate, malic acid, maleic acid, succinic acid, tartaric acid, malonic acid, and these salts.

[0023] Complexing agents which said organic acid nature treating solution contains are poly aminocarboxylic acid and/or ammonium fluoride.

[0024] Said poly aminocarboxylic acid Ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Transformer 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), They are at least one or more compounds chosen from a group which consists of nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine N,N',N'-Tori acetic acid (EDTA-OH), and these salts.

[0025] A substrate treating method of this invention supplies grinding liquid to a substrate which has the metallic wiring in the state where a metallic material was exposed to the surface, and chemical mechanical polishing treatment is performed, Are a substrate treating method which processes said substrate after this chemical mechanical polishing treatment, and to said metallic material Nonresponsive organic acid, The 1st process of washing said substrate with an organic acid nature treating solution containing metal contained in particles and said grinding liquid of said metallic material, and a complexing agent which forms a complex, It has the 2nd process of washing said substrate with organic alkaline treatment liquid containing metal contained in nonresponsive organic alkali, and particles and said grinding liquid of said metallic material to said metallic material after said 1st process, and a complexing agent which forms a complex.

[0026]

[Embodiment of the Invention] Next, an embodiment of the invention is described with reference to drawing 1 thru/or drawing 4. The flow chart and drawing 2 in which the process of the substrate treating method according [ drawing 1 ] to this invention is shown, The perspective view and drawing 4 in which the substrate cleaning device which uses the figure and drawing 3 in which down stream processing of the substrate treating method by this invention is shown with the substrate treating method by this invention is shown are the sectional view which looked at the ultrasonic cleaner used with the substrate treating method by this invention from the transverse plane.

[0027] As shown in drawing 1 and drawing 2, the substrate treating method by this invention is provided with the following.

The 1st process A of performing processing by organic alkaline treatment liquid to the substrate 1.

The 2nd process B of performing processing by an organic acid nature treating solution to the substrate 1 processed at the 1st process A.

The 3rd process C of performing ultrasonic cleaning and desiccation to the substrate 1 processed at the 2nd process B.

Although various substrates, such as a semiconductor wafer and a glass substrate, are applicable as the substrate 1, The substrate treating method by this invention is suitable for the washing processing after chemical-and-mechanical-grinding (CMP) processing of the semiconductor wafer which metallic wiring etc. were formed in the substrate face and metallic materials (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.) exposed.

[0028] First, the 1st process A of the substrate treating method by this invention is explained.

The 1st process A is a process of removing the particle which washed supplying organic alkaline treatment liquid to rear surface both sides of the substrate 1, and adhered to the surface of the substrate 1. As shown in drawing 3, the substrate cleaning device 2 used at the 1st process A is provided with the following.

The rotary brush 3a and the rotary brush 3b of a couple which have been arranged corresponding to rear surface both sides of the substrate 1, respectively.

The fluid supply nozzle 9 for washing which supplies the fluid for washing (in this case, organic alkaline treatment liquid) to rear surface both sides of the substrate 1.

The driving roller 7 and the holding roller 6a thru/or the holding roller 6e as a driving means rotated while holding the substrate 1.

[0029]The driving roller 6 and the holding roller 6a thru/or the holding roller 6e as a driving means which rotates the substrate 1 is provided with the following.

The roller member 8a attached in the shaft member 8c, respectively.

The stepped part 8b of the major diameter located in the lower part of this roller member 8a.

The shaft member 8c is connected with driving force grant means (not shown), such as a motor, for example, the driving roller 7 is the direction (.) of arrow R. Or it can rotate reciprocally to the opposite direction, and rotation of the holding roller 6a thru/or the holding roller 6e is respectively attained to the direction of arrow R, and its opposite direction focusing on the shaft member 8c. At least any 1 among the driving roller 7 and the holding roller 6a thru/or the holding roller 6e (for example, the holding roller 6a and the holding roller 6e), If the whole is movable in the arrow P and the direction of arrow Q, and moves and evacuates in the direction of arrow P according to a moving mechanism (not shown) at the time of carrying in of the substrate 1 and the substrate 1 is carried in by a substrate transport device (only the claw part 19 is illustrated to drawing 4), it will move in the direction of arrow Q, and the substrate 1 will be held to a position. In this state, the engagement hold of the edge part of the substrate 1 is carried out to the driving roller 7 and the holding roller 6a thru/or the holding roller 6e, respectively.

[0030]The rotary brushes 3a and 3b have extended corresponding to rear surface both sides of the substrate 1, the brush section 5b which turns into the shank 5a from PVA (polyvinyl alcohol) etc. is covered, and many projected parts 5c are formed in the surface of the brush section 5b. When the rotary brushes 3a and 3b are movable to an arrow Z direction respectively and the substrate 1 is carried in by a substrate transport device (only the claw part 19 is illustrated to drawing 4), If the rotary brush 3a and the rotary brush 3b evacuate to the upper part and a lower part, respectively and the substrate 1 is held at a position, it will move to an opposite direction respectively and rear surface both sides of the substrate 1 will be contacted. The rotary brush 3a and the rotary brush 3b are connected with drive mechanism (not shown), and have composition mutually rotated to an opposite direction (the arrow S and the direction of arrow T).

[0031]Therefore, if the driving roller 7 is rotated in the direction (or the opposite direction) of arrow R by a driving force grant means (not shown), the substrate 1, It rotates in the direction (or that opposite direction) of arrow W, and is a fluid for washing (in this case) from the fluid supply nozzle 9 for washing in this state. By dropping organic alkaline treatment liquid and rotating the rotary brushes 3a and 3b of each other to an opposite direction (the arrow S and the direction of arrow T), rear surface both sides of the substrate 1 contact the projected part 5c of the rotary brushes 3a and 3b, and are washed. If washing by the fluid for washing (in this case, organic alkaline treatment liquid) is completed, pure water will be supplied to rear surface both sides of the substrate 1, and the particle etc. which seceded from the fluid for washing and the substrate 1 which remain on the substrate 1 will be washed.

[0032]If processing of the 1st process A is completed, the substrate 1 will be taken out by a substrate transport device (only the claw part 19 is illustrated to drawing 4), and will be conveyed towards the 2nd process B. Operation of the substrate cleaning device 2 at the time of taking out the substrate 1 is operation contrary to the time of carrying in, and basic motion omits detailed explanation from the same thing.

[0033]Next, the organic alkaline treatment liquid used at the 1st process A is explained. After the metallic material has been exposed to the surface of the substrate 1, this organic alkaline treatment liquid to the formed metallic wiring (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.) Nonresponsive organic alkali, Complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, are included by using a metal impurity as a stable water soluble complex. The organic alkaline treatment liquid by this invention uses organic alkali as the main ingredients, hydrogen peroxide and water are contained preferably, and a pH value is an adult thing from 7.

The complexing agent added to organic alkaline treatment liquid since the particles of the metallic material used for metallic wiring arise by CMP on the substrate 1, It is preferred to choose the metal contained in the particles and the used grinding liquid of the metallic material formed in the surface of the substrate 1 by exposing and the compound which is easy to form a chelate complex.

[0034]It is preferred to be able to use quarternary ammonium salt and organic amine, such as quaternary ammonium hydroxide, and to usually use it as solution one to 30% of the weight as organic alkali. Although tetramethylammonium hydroxide (TMAH), trimethyl 2-hydroxyethyl ammonium hydroxide (Kolin), etc. are raised as a typical thing as quaternary ammonium hydroxide, it is not limited to these. As organic amine, diamine, such as tertiary amines, such as trimethylamine and triethanolamine, and ethylenediamine, guanidine, a toluidine, etc. can be used. Two or more kinds of such organic alkali may be added.

[0035]When mixing hydrogen peroxide to organic alkaline treatment liquid, it is usually used as 20 to 40% of the weight of solution, and it is used so that it may usually become a density range whose hydrogen peroxide concentration in all the treating solutions is 0.01 to 30 % of the weight.

[0036]As complexing agents, such as a chelating agent added to organic alkaline treatment liquid, For example, at least one or more substances which choose the OH radical and/or  $O^-$  group which were combined with the carbon atom which has an annular skeleton in fluoride ion and molecular structure, and constitutes this ring from the group which consists of a compound which it has one or more are preferred.

[0037]When adding fluoride ion to organic alkaline treatment liquid, it may add with what kind of gestalt, but it is usually added as the fluoride or ammonium fluoride of organic alkali. The fluoride ion concentration in all the treating solutions is 0.15 mol/l. or more, it is 0.20 or more mol/l preferably, and maximums are 2.0 mol/l.

[0038]In adding the organic complexing agent which has the OH radical and/or  $O^-$  group which were combined with the carbon atom which has an annular skeleton in molecular structure in organic alkaline treatment liquid, and constitutes this ring one or more, as the total addition in organic alkaline treatment liquid -- usually --  $10^{-7}$  -- although it is preferred to add in  $10^{-6}$ –0.1 % of the weight preferably 5% of the weight and it is usable in what is shown below, it is not limited to in particular these. As an annular skeleton in molecular structure, any of the annular skeleton corresponding to an alicyclic compound, aromatic compounds, or a heterocyclic compound may be sufficient, and these annular skeletons should just exist in [ one or more ] molecular structure. Although an example is illustrated as a compound which has an OH radical, corresponding salts, such as the ammonium salt, are also included. □ after a compound name -- a common name or an abbreviation is shown inside.

[0039](1) The phenols which have one OH radical, and its derivative phenol, Cresol, ethylphenol, t-butylphenol, methoxy phenol, Salicyl alcohol, chlorophenol, an aminophenol, amino cresol, Amidol, p-(2-aminoethyl) phenol, salicylic acid, o-salicylanilide, naphthol, naphtholsulfonic acid, 7-amino-4-hydroxy-2-naphthalene disulfon acid, etc.

[0040](2) The phenols which have two or more OH radicals, and its derivative catechol, Resorcinol, hydroquinone, 4-methylpyrocatechol, 2-methylhydroquinone, Pyrogallol, 1,2,5-benzenetriol, 1,3,5-benzenetriol, 2-methylphloroglucinol, a 2,4,6-trimethyl phloroglucinol, 1,2,3,5-benzenetetraol, benzenehexol, tiron, Aminoresorcinol, 2,4-dihydroxybenzaldehyde, 3,4-dihydroxybenzaldehyde, A dihydroxyacetophenone, 3,4-dihydroxybenzoic acid, gallic acid, 2,3,4-trihydroxy benzoic acid, 2,4-dihydroxy-6-methylbenzoic acid, Naphthalenediol, naphthalenetriol, nitronaphthol, naphthalenetetraol, Binaphthyl diol, 4,5-dihydroxy-2,7-naphthalene disulfon acid, 1,8-dihydroxy-3,6-naphthalene disulfon acid, 1,2,3-anthracenetriol, 1,3,5-tris(2,3-dihydroxybenzoyl) (aminomethyl) benzene [MECAM], 1, 5, 10-tris (2, 3-dihydroxybenzoyl)-1, 5, 10-TORIAZA decane [3 and 4-LICAM], 1,5,9-tris (2,3-dihydroxybenzoyl)-1,5,9-cyclo -- doria -- a ZATORI decane [3,3,4-CYCAM]. 1,3,5-tris(2,3-dihydroxybenzoyl) (carbamide) benzene [3,3,4-] [CYCAM] 1,3,5-tris(2,3-dihydroxybenzoyl) (carbamide) benzene [TRIMCAM], ene TEROBA cutin, ENANSHIKUROENTEROBA cutin, etc.

[0041](3) Hydroxybenzophenone dihydroxybenzophenone, 2,3,4-trihydroxy benzophenone, 2,6-



dihydroxy-4-methoxybenzophenone, 2,2',5,6'-tetrahydroxybenzophenone, 2,3',4,4',6-pentahydroxy benzophenone, etc.

[0042](4) (6) hydroxybiphenyl biphenyltetraol, such as (5) hydroxy anil glyoxal screw (2-hydroxy anil), such as hydroxybenzanilide o-hydroxybenzanilide, etc.

[0043](7) Hydroxyquinone and derivative 2,3-hydroxy-1,4-naphthoquinone of those, 5-hydroxy-1,4-naphthoquinone, dihydroxyanthraquinone, and 1,2-dihydroxy-3-(aminomethyl) anthraquinone N,N'-diacetic acid [alizarin comp Lexan], trihydroxy anthraquinone, etc.

[0044](8) Diphenyl or triphenyl alkane derivative diphenylmethane 2,2'-diol, 4,4',4''-triphenylmethane triol, 4,4'-dihydroxy FUKUSON, 4,4'-dihydroxy FUKUSON, 4,4'-dihydroxy-3-methyl FUKUSON, pyrocatechol violet [PV], etc.

[0045](9) Phenol derivative ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA] of alkylamine, Phenol derivative 3,3'-ethylene dioxydiphenol of N,N-bis(2-hydroxybenzyl)ethylene diamine N,N'-diacetic acid [HBED] ethylene diamine dihydroxy methylphenyl acetic acid [EDDHMA] (10) alkyl ether, etc.

[0046](11) The phenols which have azo and its derivative 4, 4 'bis(3, 4-dihydroxyphenylazo)-2, 2'-stilbene-disulfonic-acid 2 ammonium [SUCHIRUBAZO], 2,8-dihydroxy-1-(8-hydroxy-3,6-disulfo 1-naphthylazo)-3,6-naphthalene disulfon acid, O,o'-dihydroxyazobenzene, 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-5-methyl phenylazo)-4-naphthalene sulfonic acid [calmagite], Chlorohydroxy phenylazo naphthol, 1',2-dihydroxy-6-nitro 1,2'-azonaphthalene-4-sulfonic acid [ERIO chromium black T], 2-hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo- 1-naphthylazo)-3,6-naphthalene disulfon acid, 5-chloro-2-hydroxy-3-(2,4-dihydroxyphenylazo) benzenesulfonic acid [RUMOGARION], 2 - Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo- 1-naphthylazo)-3-naphthalene acid [NN]1,8-dihydroxy-2-(4-sulfophenylazo)-3,6-naphthalene disulfon acid, 1,8-dihydroxy-2,7-bis(2-sulfophenylazo)-3,6-naphthalene disulfon acid, 2 - [3-(2,4-dimethylphenylaminocarboxy)-2-hydroxy-1-naphthylazo] - 3-hydroxybenzenesulfonic acid, 2 - [3-(2,4-dimethylphenylaminocarboxy)-2-hydroxy-1-naphthylazo] Phenol etc.

[0047](12) The heterocyclic compounds which has an OH radical, and the derivative eight quinolinol of those, 2-methyl-eight quinolinol, quinolinediol, 1-(2-pyridinazo)-2-naphthol, 2-amino-4,6,7-pteridinetriol, a 5,7,3',4'-tetrahydroxyflavone [luteolin], a 3,3'-screw [N,N-bis (carboxymethyl)aminomethyl] Fluorescein [calcein] 2,3-hydroxypyridine etc.

[0048](13) The alicyclic compounds which has an OH radical and the derivative cyclopentanol of those, clo contest acid, cyclohexanol, cyclohexanediol, a dihydroKISHIJI kino yl, a tropolone, 6-isopropyltropolone, etc.

[0049]The organic complexing agent chosen from the group which consists of the above (1) thru/or (13), Although what is necessary is just to add at least one or more kinds in consideration of complexing agent cost, the chemical stability in the organic alkaline treatment liquid to add, etc., in respect of a metal deposition preventive effect, The phenols which have two or more OH radicals, such as a phenol derivative of alkylamine, such as ethylenediamine JIORUTO hydroxyphenyl acetic acid [EDDHA], catechol, and tiron, especially, and its derivative are excellent.

[0050]If the 2nd complexing agent that has a metal ligand other than the organic complexing agent chosen from the group which consists of the above (1) thru/or (13) is added, a metal deposition preventive effect improves and it is more suitable. Although the compound added as the 2nd complexing agent below is illustrated, it is not limited to in particular these. In the following explanation, the donor atom refers to the atom which can supply an electron required for a coordinate bond with metal.

[0051][A] As a complexing agent coordination group which has sulfur which is a complexing agent (14) donor atom which has sulfur or carbon which is a donor atom, Formula  $HS^-$ ,  $S^{2-}$ ,  $S_2O_3^{2-}$ , . [ whether it has at least 1 of the basis shown by  $RS^-$ ,  $R-COS^-$ ,  $R-CSS^-$  or  $CS_3^{2-}$ , and ] Or there are some which are chosen from the thiol, the sulfide, or thiocarbonyl compounds shown by  $RSH$ ,  $R'_2S$ , or  $R_2C=S$ . R expresses an alkyl group here, and R' can express an alkyl group or an alkenyl group, and can also form the ring which connects still more nearly mutually

and contains a sulfur atom. As what has a  $\text{HS}^-$  group or  $\text{S}^{2-}$  group, specifically Hydrogen sulfide or its salt, Or sulfides, such as ammonium sulfide; As what shall have an  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  group and has thiosulfuric acid, its salt;  $\text{RSH}$ , or an  $\text{RS}^-$  group, a thiol, As what has low-grade alkyl thiols, such as ethanethiol and 1-propanethiol, or a salt;  $\text{R-COS}^-$  group of those, thiacetic acid, Dithiooxalic acid or its salt; as what has a basis which has ethane JIBISU (dithioic acid), dithioacetic acid, or its salt;  $\text{CS}_3^{2-}$  group as what has a  $\text{R-CSS}^-$  group, Tori thiocarbonic acid or its salt; as a sulfide shown by  $\text{R}'_2\text{S}$ , Propanethione, 2,4-pentanedithione, etc. are raised as thiocarbonyl compounds shown by;  $\text{R}_2\text{C}=\text{S}$  bases, such as a methyl sulfide, methylthio ethane, a diethyl sulfide, vinyl sulfide, and benzothiophene.

[0052](15) As a complexing agent coordination group which has carbon which is a donor atom, there are some which have  $\text{NC}^-$ ,  $\text{RNC}$ , and  $\text{RCC}^-$ . For example, isocyanides, such as cyanide, such as hydrogen cyanide and cyanidation ammonium, and ethyl isocyanide, allylene, metal acetylide, etc.

[0053][B] As a complexing agent which has nitrogen which is a donor atom, there are following (16) thru/or (29).

(16) Monoamine ethylamine, isopropylamine, vinyl amine, Diethylamine, dipropyl amine, N-methylethyl amine, triethylamine, Benzylamine, aniline, a toluidine, ethylaniline, a xyldine, CHIMIRU amine, 2,4,6-trimethyl aniline, diphenylamine, N-methyldiphenylamine, biphenylamine, benzidine, a chloroaniline, nitrosoaniline, aminobenzenesulfonic acid, aminobenzoic acid, etc.

[0054](17) Diamine and polyamine ethylenediamine, propylenediamine, Trimethylene diamine, hexamethylenediamine, diethylenetriamine, diaminobenzene, toluenediamine, N-methylphenylenediamine, triamino benzene, aminodiphenylamine, diamino phenylamine, etc.

[0055](18) Amino alcohol ethanolamine, 2-amino-1-butanol, 2-amino-2-methyl-1-propanol, 2-amino-2-ethyl-1,3-propanediol, 2-(ethylamino) ethanol, 2,2'-imino diethanol, dimethylethanolamine, diethylethanolamine, ethyldiethanolamine, a 3-diethylamino 1,2-propanediol, triethanolamine, etc.

[0056](19) An aminophenols aminophenol, p-aminophenol sulfate, phenol (methylamino), aminoresorcinol, etc.

[0057](20) An amino acid glycine, glycine ethyl ester, a sarcosine, An alanine, aminobutyric acid, a norvaline, valine, isovaline, a norleucine, Leucine, isoleucine, serine, L-threonine, cystein, cystine, Methionine, ornithine, ricin, arginine, citrulline, aspartic acid, Asparagine, glutamic acid, glutamine, beta-hydroxyglutamic acid, N-acetylglycine, a glycyglycine, a jig lysyl glycine, phenylalanine, tyrosine, L-thyroxine, N-phenylglycine, N-benzoylglycine, etc.

[0058](21) Iminocarboxylic acid iminodiacetic acid, nitrilotriacetic acid, nitrilo 3 propionic acid, Ethylenediamine diacetic acid [EDDA], ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA], Hydroxyethyl ethylenediaminetetraacetic acid [EDTA-OH] transformer 1,2-diaminocyclohexane 4 acetic acid [CyDTA], Dihydroxyethyl glycine [DHGE] diaminopropanol 4 acetic acid [DPTA-OH], Diethylenetriamine pentaacetic acid [DTPA] ethylenediamine 2 propione diacetic acid [EDDP], Glycol etherdiamine 4 acetic-acid [GEDTA] 1,6-hexamethylenediamine 4 acetic acid [HDTA], Hydroxy ethylimino diacetic acid [HIDA], methyl EDTA (diaminopropane 4 acetic acid), triethylenetetramine 6 acetic-acid [TTHA] 3,3'-dimethoxybenzidine N,N,N',N'-4 acetic acid, etc. [0059](22) An imino ethylene diamine phosphonate N,N'-screw (methylene phosphonic acid) [EDDPO], Ethylenediamine tetrakis (methylene phosphonic acid) [EDTPO], nitrilotris (methylene phosphonic acid) [NTPO], diethylenetriamine penta (methylene phosphonic acid) [ETTPO], propylenediamine tetra (methylene phosphonic acid) [PDTMP], etc.

[0060](23) Heterocyclic amine pyridine, conyryne, a lutidine, picoline, 3-pillage Norian, isonicotinic acid, picolinic acid, acetylpyridine, Nitropyridine, 4-pyridone, a bipyridyl, 2 and 4, 6-tris (2-pyridyl)-1,3,5-triazine [TPTZ], 3-(2-pyridyl)-5,6-bis(4-sulfonyl)-1,2,4-triazine [PDTs], Pyridines, such as syn-phenyl-2-pyridyl ketoxime [PPKS], Quinoline, quinaldine, a lepidine, dimethylquinoline, an eight quinolinol, 2-methyl-eight-quinolinol, methoxy quinoline, and chloroquinoline, Quinolinediol, qunaldinic acid, quininic acid, a nitroquinoline, KINURIN, Quinoline,

such as kynurenic acid, 8-acetoxyquinoline, and bichinchoninic acid. Isoquinolines, an acridine, 9-acridone, phenanthridine, Naphthoquinoline, such as benzoquinolines, such as benzoquinoline and a benzoisoquinoline, and naphthoquinoline. O-phenanthroline, a 2,9-dimethyl-1,10-phenanthroline, bathocuproine, bathocuproine sulfonic acid, bathophenanthroline, bathophenanthroline sulfonic acid, Phenanthrolines, such as a 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline. Imidazole derivatives, such as pyrazoles, such as a pyrazole and 5-PIRARON, imidazole, and methylimidazole, Imidazoline and imidazolidine, such as 2-imidazoline, imidazolidine, and ethyleneurea, Benzimidazoles, such as benzimidazole, Giadinh, pyrimidine, Hydronaliumpyrimidines, such as Giadinh, such as pyrazine, uracil, and thymine. Benzodiazine and dibenzo Giadinh, such as piperazines, such as a piperazine, cinnoline, and phenazine, Triazine, puddings, oxazol, 4-oxazolone, an isoxazole, OKIZAZORU, such as azo KISHIMU, and isoxazoles, 4H-1,4-oxazine, Oxazine, such as morpholine, a thiazole and benzothiazoles, isothiazole, thiazine, pyrrole, pyrroline and pyrrolidines, Indore, indoline, isoindole, carbazoles, indigo, and porphyrins [0061](24) Amide and imidocarbamic acid, carbamide acid ammonium, Oxamic acid, oxamic acid ethyl, N-nitroethyl carbamate, Phenyl isocyanate acid, carba NIRONI tolyl, oxa nil acid, a formamide, Diacetoamide, hexanamide, acrylamide, lactic acid amide, cyanoacetamide, an oxamide, succinamide, salicylamide, nitrobenzamide, a succinimide, maleimide, phthalic imide, etc. [0062](25) Anilides formanilide, an acetanilide, a hydroxyanilide, a chloroanilide, a methoxy acetanilide, oxanilide, etc. [0063](26) Urea, thiourea and its derivative urea, N-methylurea, N,N'-ethylideneurea, allophanic acid, Glico Lulu acid, oxaluric acid, biuret, N-nitrourea, AZOJI carvone amide, thiourea, methylthio urea, dimethylthiourea, etc. (27) Oxime formaldoxime, p-benzoquinone dioxime, benzaldoxime, benzildioxime, etc. [0064](28) As hydrazine and hydrazide, such as thing azobenzene, azotoluene, Methyl Red, azobenzene dicarboxylic acid, hydroxyazobenzene, azoxybenzene, etc. which have the coordination group which nitrogen combined, Phenylhydrazine, p-bromophenylhydrazine, p-nitrophenylhydrazine, Azo and azoxy compounds, such as N' and - phenyl acetohydrazide, Hydrazo compounds, such as a hydrazobenzene and hydrazo 2 benzoic acid, an oxalic screw (SARISHIRIDEN hydrazide), SARISHIRU aldehyde (2-carboxyphenyl) hydrazone, benzaldehyde hydrazone, Azines, such as hydrazone, such as an acetaldehyde phenylhydrazone, and a benzylieneazine. Thiosemicarbazides, such as semicarbazides, such as diazo compounds, such as diazonium salt, such as azides, such as benzoylazide, and benzenediazoniumchloride, and benzenediazohydroxide, and a semicarbazide, and thiosemicarbazide [0065](29) In addition, nitril, such as azides, such as azidation ammonium and sodium azide, and acetonitrile, amidosulfuric acid, imide disulfuric acid, nitride 3 sulfuric acid, thiocyanic acid, ammonium thiocyanate, etc. [0066][C] The complexing agent which has a carboxyl group as a metal coordination group has following (30) thru/or (33). (30) Monocarboxylic acid formic acid, acetic acid, propionic acid, butanoic acid, isobutyric acid, A valeric acid, decanoic acid, undecanoic acid, dodecanoic acid, stearic acid, acrylic acid, crotonic acid, oleic acid, monochloroacetic acid, dichloroacetic acid, trichloroacetic acid, fluoroacetic acid, benzoic acid, methylbenzoic acid, chlorobenzoic acid, nitrobenzoic acid, sulfocarboxylic acid, phenylacetic acid, etc. [0067](31) Polycarboxylic acid oxalic acid, malonic acid, succinic acid, maleic acid, fumaric acid, 1,2,3-propane tricarboxylic acid, chlorosuccinic acid, phthalic acid, 1,3,5-benzene tricarboxylic acid, dichlorophthalic acid, nitrophthalic acid, phenylsuccinic acid, etc. [0068](32) As what has one four or less-hydroxyl group hydroxymonocarboxylic acid hydroxyl group, As what has two hydroxyl groups, such as glycolic acid, lactic acid, 2-hydroxybutyric acid, hydracrylic acid, hydroxybenzoic acid, salicylic acid, and sulfosalicylic acid, It is gallic acid etc. as what has three hydroxyl groups, such as glyceric acid, an 8,9-dihydroxystearic acid, 2,4-dihydroxybenzoic acid, and protocatechuic acid. [0069](33) As what has one four or less-hydroxyl group hydroxydicarboxylic acid hydroxyl group, It is tetra hydroxysuccinic acid etc. as what has four hydroxyl groups, such as tartaric acid and 3,4-dihydroxyphthalic acid, as what has two hydroxyl groups, such as tartronic acid, malic acid,

2-hydroxybutane diacetic acid, 2-hydroxydodecane diacetic acid, and hydroxyphthalic acid.

[0070][D] There are following (34) thru/or (41) as a complexing agent which has a carbonyl group as a metal coordination group.

(34) Aliphatic aldehyde formaldehyde, acetaldehyde, Propionaldehyde, isobutyraldehyde, an acrylaldehyde, A crotonaldehyde, chloroacetaldehyde, dichloroacetaldehyde, butyl trichloroacetic aldehyde, hydroxyacetaldehyde, lactaldehyde, D-glyceraldehyde, formal, an acetal, a dichloroacetal, etc.

[0071](35) Aliphatic series ketone acetone, ethyl methyl ketone, 2-methylpentanone, 3-pentanone, 3-methyl-2-butanone, 4-methyl-2-pentanone, Pinacolin, 2-heptanone, 3-heptanone, 4-heptanone, 6-methylheptanone, Diisobutyl ketone, di-tert-butyl ketone, dihexyl ketone, a methyl vinyl ketone, allylacetone, 1-chloro-2-propanone, 1,1-dichloro-2-propanone, hydroxyacetone, dihydroxyacetone, etc.

[0072](36) JI and polyaldehyde, such as a poly oxo compound glyoxal, malonaldehyde, and succinic aldehyde, Keto aldehyde, such as JI, such as diacetyl, an acetylacetone, and acetonylacetone, and polyketone, pyruvic aldehyde, and 4-oxo pentanal

[0073](37) Ketene ketene, dimethylketene, etc.

(38) Ketocarboxylic acid and aldehyde carboxylic acid 4,4,4-trifluoro-1-phenyl-1,3-butanedione, 2,2,6,6-tetramethyl 3,5-heptane dione, pyruvic acid, malonaldehydic acid, acetoacetic acid, glyoxylic acid, a mesoxalic acid, oxaloacetic acid, oxaloglutaric acid, etc.

[0074](39) Aromatic aldehyde and aromatic ketone benzaldehyde, Torr aldehyde, phenylacetaldehyde, a cinnamaldehyde, terephthalaldehyde, PUROTO catechu aldehyde, an acetophenone, methylacetophenone, benzophenone, chloroacetophenone, dihydroxybenzophenone, a phenylglyoxal, etc.

[0075](40) Quinone o-benzoquinone, p-benzoquinone, a naphthoquinone, a quinhydrone, 2,6-dichloro-p-benzoquinone, 2,5-dihydroxy-p-benzoquinone, tetrahydroxy-p-benzoquinone, 2,3-hydroxy-1,4-naphthoquinone, etc.

(41) A tropolones tropolone, 6-isopropyltropolone, etc.

[0076]The organic alkaline treatment liquid used at the 1st process A, There is no corrosiveness over metal (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.), And from complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, being included by using a metal impurity as a stable water soluble complex. the surface of the substrate 1 -- a metallic material (for example, copper (Cu) and tungsten (W).) A high cleaning effect is done so to the particle which prevented metal impurity ion from not damaging the surface of the metallic wiring formed after aluminum (aluminum) etc. had been exposed, and adhering to the surface of the substrate 1, and adhered to the substrate face. Although the complexing agent and the 2nd complexing agent which the organic alkaline treatment liquid by this invention contains act effectively to metaled particles and ion and form a complex, they cannot form a complex easily to the metallic wiring on the substrate 1 which is carrying out the metallic bond firmly itself, and do not have corrosiveness.

[0077]Next, the 2nd process B of the substrate treating method by this invention is explained. As shown in drawing 1 and drawing 2, the 2nd process B is a process of removing the metal impurity which washed supplying an organic acid nature treating solution to rear surface both sides of the substrate 1, and adhered to the surface of the substrate 1. The 2nd process B differs only in the fluid for washing (in this case, organic acid nature treating solution) used with the 1st process A, and since it is the same about the composition and operation of the substrate cleaning device 2 which are used at the 2nd process B, it omits the detailed explanation about this.

[0078]The substrate 1 processed at the 1st process A is carried in to the substrate cleaning device 2 of the 2nd process B by a substrate transport device (only the claw part 19 is illustrated to drawing 4). If the substrate 1 is held at the position of the substrate cleaning device 2, the fluid for washing (in this case, organic acid nature treating solution) will be dropped from the fluid supply nozzle 9 for washing, and contact of the projected part 5c of the rotary brushes 3a and 3b will wash rear surface both sides of the substrate 1. If washing by the fluid for washing (in this case, organic acid nature treating solution) is completed, pure water will be

supplied to rear surface both sides of the substrate 1, and the metal impurity etc. which seceded from the fluid for washing and the substrate 1 which remain on the substrate 1 will be washed. And if processing of the 2nd process B is completed, the substrate 1 will be taken out by a substrate transport device (only the claw part 19 is illustrated to drawing 4), and will be conveyed towards the 3rd process C.

[0079]After metallic materials (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.) have been exposed to the surface of the substrate 1, the organic acid nature treating solution used at the 2nd process B to the formed metallic wiring Nonresponsive organic acid, Complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, are included by using a metal impurity as a stable water soluble complex. The organic acid nature treating solution by this invention uses organic acid as the main ingredients, and a pH value is a thing of smallness from 7.

[0080]It is preferred that they are at least one or more compounds chosen from the group which can use carboxylic acid and consists of oxalic acid, citrate, malic acid, maleic acid, succinic acid, tartaric acid, malonic acid, and these salts as organic acid. On the substrate 1, the particles of the metallic material used for metallic wiring may oxidize, and a metallic oxide particle may occur by CMP, and organic acid, It is preferred to choose the compound which is easy to form the oxide particle and chelate complex of the metallic material formed in the surface of the substrate 1 by exposing, For example, when copper metallic wiring is exposed to the surface of the substrate 1, copper acid ghost particles ( $\text{CuO}_x$ ) and oxalic acid with a high effect which forms a chelate complex are preferred. Carboxylic acid cannot form a complex easily to the metallic wiring itself which is carrying out the metallic bond firmly, and it does not have corrosiveness. The barrier films 52 (titanium (Ti), titanium nitride (TiN), etc.) formed in the substrate 1 do not form these carboxylic acid and complexes, and are not corroded. As for carboxylic acid, it is preferred to use it as 0.01 to 5% of the weight of solution.

[0081]As complexing agents, such as a chelating agent added to an organic acid nature treating solution, The metal impurity which remains as particles or ion on the substrate 1 after being processed by CMP. (for example, the poly aminocarboxylic acid and ammonium fluoride which are easy to form the potassium (K), calcium (Ca), titanium (Ti) and copper (Cu) originating in the formation thing on the used grinding liquid or the substrate 1, zinc (Zn)) etc., and a complex are preferred. As poly aminocarboxylic acid, ethylenediaminetetraacetic acid (EDTA), Transformer 1,2-cyclohexanediaminetetraacetic acid (CyDTA), Nitrilotriacetic acid (NTA), diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA), Compounds, such as N-(2-hydroxyethyl) ethylene diamine N,N',N'-Tori acetic acid (EDTA-OH), and the salt of those are preferred, and the salt which does not contain metal, such as ammonium salt which does not have an adverse effect on the characteristic of a semiconductor in particular, is preferred. 1-10000 ppm of concentration of a complexing agent shall be 10-1000 ppm more preferably to an organic acid nature treating solution.

[0082]the organic acid nature treating solution used at the 2nd process B — metal (for example, copper (Cu).) There is no corrosiveness over tungsten (W), aluminum (aluminum), etc., And since complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, are included by using a metal impurity as a stable water soluble complex, a high cleaning effect is done so to the metal impurity which did not corrode the surface of the metallic wiring formed in the surface of the substrate 1 after the metallic material had been exposed, and adhered to the surface of the substrate 1. Although the complexing agent which the organic acid nature treating solution by this invention contains acts effectively to metaled particles and ion and forms a complex, it cannot form a complex easily to the metallic wiring on the substrate 1 which is carrying out the metallic bond firmly itself, and does not have corrosiveness.

[0083]Although it is a gestalt which performs processing by the organic alkaline treatment liquid of the 1st process A to the beginning, next performs processing by the organic acid nature treating solution of the 2nd process B in this embodiment, it does not necessarily limit to processing in this order. That is, the 1st process A and the 2nd process B may be gestalten which are reversible, and process the substrate 1 with an organic acid nature treating solution

first, next perform processing by organic alkaline treatment liquid. organic alkaline treatment liquid according [ this ] to this invention -- metal (for example, copper (Cu).) There is no corrosiveness over tungsten (W), aluminum (aluminum), etc., And since complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, are included by using a metal impurity as a stable water soluble complex, it is based on that a pit does not occur in the metallic wiring formed in the surface of the substrate 1, and there is no adhesion of metal impurity ion to the surface of the substrate 1. Therefore, the substrate treating method by this invention has the high flexibility of setting out of down stream processing of a substrate.

[0084]Next, the 3rd process C of the substrate treating method by this invention is explained. By the 3rd process's C finishing rear surface both sides of the substrate 1 processed at the 2nd process B with an ultrasonic wave, and washing them, after that, are the process of performing desiccation and the substrate 1 processed at the 2nd process B, As shown in drawing 4, one sheet is grasped at a time by the claw part 19 of a substrate transport device, and it is carried in to the ultrasonic cleaner 12 of the 3rd process C by it. The ultrasonic cleaner 12 used at the 3rd process C of the substrate treating method by this invention is provided with the following.

The holding stand 13 which carries out fixed holding of the substrate 1.

Two or more needlelike hold pins 13b which are provided on the holding stand 13 and support the substrate 1.

The hook shape chuck member 14 which engages with the edge part of the substrate 1.

The fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle) which excites the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) with an ultrasonic wave, and is supplied to the substrate 1.

The fixing means of the substrate 1 is constituted by the holding stand 13, the hold pins 13b, and the chuck member 14.

[0085]It is formed disc-like, an edge part is formed more highly at least than the surface of the substrate 1, and the holding stand 13 has become the heights 13a which prevent scattering of the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water). The discharge duct 23 which discharges the fluid for ultrasonic cleaning under washing or after washing is formed in the inner circumference side of these heights 13a. What is necessary is according to this embodiment, just to form at least one or more discharge ducts 23, although the discharge duct 23 is formed in two places.

[0086]The hold pins 13b consisted of a needlelike member, and have prevented the contamination by the side of the rear face of the substrate 1 in support of the rear face of the substrate 1 by one point respectively, for example, are allocated in four places (two places are illustrated in drawing 4) at equal intervals. The chuck member 14 is allocated in four places (two places are illustrated in drawing 4) at equal intervals in accordance with the circumference of the substrate 1. The chuck member 14 can be opened and closed with an opening-and-closing mechanism (not shown) to the position shown as a solid line from the position shown by 2 point lead lines, It will close, if the substrate 1 is received from the upper part by an opened state (position of 2 point lead lines) and the substrate 1 is laid on the hold pins 13b, and the engagement hold of the periphery end of the substrate (position of a solid line) 1 is carried out, and it fixes. Therefore, the substrate 1 processed by the 2nd down stream processing B of the preceding paragraph in this state is fixed by the holding stand 13, the hold pins 13b, and the chuck member 14. What is necessary is just to form the hold pins 13b and at least three or more chuck members 14.

[0087]The shaft member 15 is connected with the back side central part of the holding stand 13 by the end side. the other end of the shaft member 15 is connected with the rotational driving means (not shown) -- the shaft member 15 -- a rotational driving means -- reciprocal rotation -- being possible (it rotates for example, in the direction of arrow V) -- it has become. The fluid supply way 24a for washing which supplies the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) towards the rear face of the substrate 1 is formed in the center of rotation of the shaft member 15, the central part of the holding stand 13 is penetrated to it, and the fluid rocket engine jets 24b for washing for rear faces are allocated in it. The number of rotations of the shaft member 15 is set, for example as 1800 - 2000r.p.m (RIBORYUSHOMPAMINITTSU), and a high velocity revolution is possible for the holding stand 13 in the direction (or the opposite

direction) of arrow V.

[0088]The fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle), If it has the ultrasonic vibrator (not shown) etc. which were connected to the oscillator and the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) is supplied to an inside, this oscillator and ultrasonic vibrator will drive on predetermined frequency, will excite the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water), and will inject towards the substrate 1. The fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle), If it is movable in the arrow F and the direction of arrow G and the fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle) is moved to them according to a moving mechanism (not shown), the fluid for ultrasonic cleaning excited by supersonic vibration can be turned to the whole surface of the substrate 1, and can be injected uniformly. As drive frequency of an ultrasonic vibrator (not shown), it is usable in the frequency of not less than 500 kHz, and has become a device corresponding to high megasonic one megasonic drive frequency is 950 kHz by this embodiment.

[0089]Therefore, the holding stand 13 with which the substrate 1 was fixed is rotated in the direction (or the opposite direction) of arrow V by a rotational driving means (not shown), If said oscillator and an ultrasonic vibrator (not shown) are driven while supplying the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) to the fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle), precision cleaning of the surface of the substrate 1 can be carried out with the fluid for ultrasonic cleaning excited ultrasonically. If the fluid for ultrasonic cleaning is injected at this time, moving the fluid injection nozzle 17 for washing (ultrasonic nozzle) in the direction of arrow F, the entire surface of the substrate 1 can be washed uniformly. The powerful ultrasonic wave irradiated to the surface of the substrate 1, Since it spreads also at the rear face of the substrate 1, if the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) is supplied to the rear face of the substrate 1 via the fluid supply way 24a for washing, and the fluid rocket engine jets 24b for washing for rear faces, it is possible to clean rear surface both sides of the substrate 1 ultrasonically simultaneously.

[0090]By this ultrasonic cleaning, particle, a metal impurity, etc. which adsorbed in the dishing 55 generated in the metallic wiring 51 on the substrates 1, such as a semiconductor wafer, or the step 56 (refer to drawing 8) can be washed certainly, precision cleaning of rear surface both sides of the substrate 1 can be carried out, and cleanliness can be improved. If washing by the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) excited by the ultrasonic wave is completed, Where rotation of the holding stand 13 is maintained, pure water is supplied to rear surface both sides of the substrate 1, and the particle which seceded from the fluid for ultrasonic cleaning and the substrate 1 which remain on the substrate 1, a metal impurity, etc. are washed. Although it is that from which a high cleaning effect is acquired by exciting the fluid for ultrasonic cleaning (in this case, pure water) ultrasonically, and injecting it in this embodiment, it may be made the gestalt which pressurized and injects fluids for washing, such as pure water, from the fluid injection nozzle 17 for washing.

[0091]And if washing to rear surface both sides of the substrate 1 is completed, supply of pure water will be suspended, carrying out predetermined time rotation of the holding stand 13 is continued, the pure water which remained in rear surface both sides of the substrate 1 will be dispersed with the centrifugal force by a high velocity revolution, and it will dry. If dry nitrogen ( $N_2$ ) gas etc. are sprayed to rear surface both sides of the substrate 1 at this time as shown in drawing 2, It is possible to aim at antioxidizing of metallic wiring (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.) and shortening of drying time which were formed in the surface of the substrate 1, and it is suitable.

[0092]If processing of the 3rd process C is completed, the substrate 1 will be taken out by the claw part 19 of a substrate transport device, and will be conveyed towards a latter process. Operation of the ultrasonic cleaner 12 at the time of taking out the substrate 1 is operation contrary to the time of carrying in, and basic motion omits detailed explanation from the same thing.

[0093]Next, the treatment effect of the substrate treating method by this invention is explained with reference to drawing 5 (a) and (b). Drawing 5 (a) is a figure showing the treatment effect

over the particle of the substrate treating method by this invention, a horizontal axis shows washing time and a vertical axis shows the number of particle. Drawing 5 (b) is a figure showing the treatment effect over the metal impurity of the substrate treating method by this invention, a horizontal axis shows washing time and a vertical axis shows metal impurity concentration (atoms/cm<sup>2</sup>).

[0094]First, the treatment effect over the particle of the substrate treating method by this invention is explained with reference to drawing 5 (a). Measurement of particle uses the thing which made at least 10000 or more particle adhere to an 8-inch substrate (semiconductor wafer) as a sample offer object, It processed by having set respectively the washing time in the 1st process A thru/or 3rd down stream processing as 20 seconds and 60 seconds, and the number of the particle of 0.2 micrometers or more in each washing time was measured using the surface contamination test equipment (SP1) of a laser reflection type. Drawing 5 (a) is a thing at the time of processing the 1st process A (processing by organic alkaline treatment liquid), the 2nd process B (processing by an organic acid nature treating solution), and the 3rd process C (ultrasonic cleaning and desiccation by pure water) sequentially in this order.

[0095]If the substrate to which 10000 or more particle adhered in the initial value is respectively washed at least 20 second at the 1st process A thru/or the 3rd process C as shown in drawing 5 (a), it turns out that the number of particle decreases even to about 0, and a high cleaning effect is acquired for a short time.

[0096]Next, the treatment effect over the metal impurity of the substrate treating method by this invention is explained with reference to drawing 5 (b). Measurement of metal impurity concentration is an 8-inch substrate (it is the semiconductor wafer which formed copper (Cu) metallic wiring in the substrate face by CMP, and). The thing which made copper (Cu) or iron (Fe) adhere to calling it Cu-CMP is used as a sample offer object, respectively, It processed by having set respectively the washing time in the 1st process A thru/or 3rd down stream processing as 20 seconds and 60 seconds, and the metal impurity concentration (atoms/cm<sup>2</sup>) in each washing time was measured using the total-internal-reflection X-ray fluorescence device (TXRF). Drawing 5 (b) is a thing at the time of processing the 1st process A (processing by organic alkaline treatment liquid), the 2nd process B (processing by an organic acid nature treating solution), and the 3rd process C (ultrasonic cleaning and desiccation by pure water) sequentially in this order.

[0097]As shown in drawing 5 (b), the iron (Fe) contamination which was the concentration more than the copper (Cu) contamination which was the concentration more than  $1.0 \times 10^{11}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) in the initial value, and  $1.0 \times 10^{12}$  (atoms/cm<sup>2</sup>), If all are respectively washed at least 20 second at the 1st process A thru/or the 3rd process C, it turns out that it falls below to a detection limit value ( $1.0 \times 10^{10}$  (atoms/cm<sup>2</sup>)), and a high cleaning effect is acquired for a short time.

[0098]Only the (comparative example 1), next the organic alkaline treatment liquid by this invention are explained with reference to drawing 6 (a) and drawing 6 (b) about the cleaning effect over the metal impurity at the time of using independently. The figure showing the treatment effect over the copper (Cu) contamination at the time of using the organic alkaline treatment liquid by this invention alone and (b) drawing 6 (a), It is a figure showing the treatment effect over the iron (Fe) contamination at the time of using the organic alkaline treatment liquid by this invention alone, and a horizontal axis shows washing time and a vertical axis shows metal impurity concentration (atoms/cm<sup>2</sup>), respectively.

[0099]Measurement of metal impurity concentration to two kinds of 8-inch boards (semiconductor wafer) of the thing (in drawing 6, it is written as SiO<sub>2</sub>) in which the oxide film (SiO<sub>2</sub>) was formed on the thing (it is written as Bare in drawing 6) which the substrate body (silicon (Si)) exposed, and the substrate body. The thing to which copper (Cu), (drawing 6 (a)), or iron (Fe) and (drawing 6 (b)) were made to adhere, respectively is used as a sample offer object, It processed by having set washing time as 20 seconds and 60 seconds only using organic



alkaline treatment liquid, and the metal impurity concentration (atoms/cm<sup>2</sup>) in each washing time was measured using the total-internal-reflection X-ray fluorescence device (TXRF).

[0100]First, the treatment effect over the copper (Cu) contamination at the time of using the organic alkaline treatment liquid by this invention alone is explained with reference to drawing 6 (a). As shown in drawing 6 (a), the copper (Cu) contamination which was the concentration more than  $1.0 \times 10^{12}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) shows the downward tendency in connection with washing time turning into a long time with the initial value, but. In the sample offer (in drawing 6, it is written as Bare) object which the substrate body (silicon (Si)) exposed especially, it turns out that sufficient cleaning effect is not acquired. In drawing 6 (a) and (b), it is shown that D.L. was below the detection limit (Detection Level).

[0101]On the other hand, the treatment effect over the iron (Fe) contamination at the time of using the organic alkaline treatment liquid by this invention alone is explained with reference to drawing 6 (b). As shown in drawing 6 (b), the iron (Fe) contamination which was the concentration more than  $1.0 \times 10^{11}$  (atoms/cm<sup>2</sup>) shows the downward tendency in connection with washing time turning into a long time with the initial value, but. In the sample offer (in drawing 6, it is written as SiO<sub>2</sub>) object which formed the oxide film (SiO<sub>2</sub>) on the substrate body especially, it turns out that sufficient cleaning effect is not acquired.

[0102]Therefore, it turns out that sufficient cleaning effect is not acquired [ as opposed to / only by using the organic alkaline treatment liquid by this invention alone / especially / a metal impurity ].

[0103]The treatment effect over the particle at the time of using respectively the (comparative example 2) next the organic acid nature treating solution by this invention, organic alkaline treatment liquid, and pure water alone is explained with reference to drawing 7. Drawing 7 is a figure showing the treatment effect over the particle at the time of using respectively the organic acid nature treating solution by this invention, organic alkaline treatment liquid, and pure water alone. Measurement of particle receives the sample offer object which made at least 10000 or more particle adhere to an 8-inch substrate (semiconductor wafer), The organic acid nature treating solution by this invention, organic alkaline treatment liquid, and pure water were used alone respectively, after setting washing time as 20 seconds and processing it, the surface contamination test equipment (SP1) of the laser reflection type was used, and the number of particle of 0.2 micrometers or more was measured.

[0104]As shown in drawing 7, even if it uses it alone, it turns out that there is a predetermined effect to particle, but as for the organic alkaline treatment liquid by this invention, it turns out that sufficient cleaning effect is not acquired [ as opposed to / only by using the organic acid nature treating solution by this invention, and pure water alone / especially / particle ].

[0105]Namely, either one of the organic alkaline treatment liquid by this invention, or an organic acid nature treating solution only by using it alone so that clearly from the (comparative example 1) and the (comparative example 2) Cannot wash the substrate 1 to high cleanliness, but the substrate 1 is first processed in the 1st process A using organic alkaline treatment liquid (or organic acid nature treating solution), Next, it turns out that the substrate treating method of the invention in this application which performs processing to the substrate 1 processed at the 1st process A in the 2nd process B with the organic acid nature treating solution (or organic alkaline treatment liquid) is effective for improvement in the cleaning effect of the substrate 1.

[0106]Especially the organic alkaline treatment liquid and the organic acid nature treating solution by this invention, There is no corrosiveness over metal (for example, copper (Cu), tungsten (W), aluminum (aluminum), etc.), And by not corroding the metallic wiring formed in the surface of the substrate 1 by exposing, and using two kinds of this treating solution, since complexing agents, such as a chelating agent which can be caught, are included by using a metal impurity as a stable water soluble complex, It is efficient and the particle and the metal impurity adhering to the surface of the substrate 1 can be removed.

[0107]The substrate treating method by this invention from performing finishing washing by an ultrasonic wave in the 3rd process C to the substrate 1 processed at the 2nd process B. A high cleaning effect can be acquired also to particle, a metal impurity, etc. which adsorbed in the

dishing 55 generated in the metallic wiring 51 of the substrate 1, or the step 56 (refer to drawing 8), and if the 1st process A thru/or the 3rd process C are performed consistently, it is possible to improve the cleanliness of the substrate 1 further.

---

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-50607

(P2002-50607A)

(43) 公開日 平成14年2月15日 (2002.2.15)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/304	6 4 7	H 0 1 L 21/304	6 4 7 Z 4 K 0 5 3
	6 2 2		6 4 7 A 5 F 0 4 3
	6 4 3		6 2 2 Q
	6 4 4		6 4 3 D
			6 4 4 C

審査請求 有 請求項の数14 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-236082(P2000-236082)

(22) 出願日 平成12年8月3日 (2000.8.3)

(71) 出願人 000124959

株式会社カイジョー

東京都羽村市栄町3丁目1番地の5

(72) 発明者 岡野 勝一

東京都羽村市栄町3-1-5 株式会社カイジョー内

(72) 発明者 越後 智美

東京都羽村市栄町3-1-5 株式会社カイジョー内

(74) 代理人 100081318

弁理士 羽切 正治

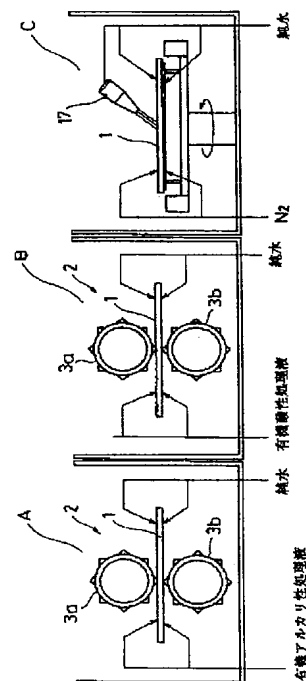
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 基板処理方法

(57) 【要約】

【課題】 基板表面の金属配線等を腐食させることがなく、かつ金属不純物イオンの付着を防止可能であり、金属配線に生じる窪みや段部に付着したパーティクル及び金属不純物を確実に除去して基板の清浄度を向上可能な基板処理方法を提供すること。

【解決手段】 基板1を有機アルカリ性処理液により洗浄する第1の工程Aと、第1の工程後に有機酸性処理液により洗浄する第2の工程Bと、第2の工程後に超音波で励振した超音波洗浄用流体により洗浄する第3の工程Cとによって処理する。有機アルカリ性処理液及び有機酸性処理液は、基板1が有する金属配線の金属材料に対して非反応性であり、金属材料の粒子や、基板1を化学的機械的研磨処理する際の研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤を含むことから基板表面の金属配線等を腐食させることがなく、かつ金属不純物イオンの付着を防止して、基板1の清浄度を向上可能である。



## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に金属材料が露出した状態の金属配線を有する基板に研磨液を供給して化学的機械的研磨処理を行い、該化学的機械的研磨処理後の前記基板を処理する基板処理方法であって、

前記金属材料に対して非反応性の有機アルカリと、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機アルカリ性処理液により前記基板を洗浄する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程の後に、前記金属材料に対して非反応性の有機酸と、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機酸性処理液により前記基板を洗浄する第 2 の工程とを有することを特徴とする基板処理方法。

【請求項 2】 前記第 2 の工程の後に、超音波で励振した超音波洗浄用流体により前記基板を洗浄する第 3 の工程を有することを特徴とする請求項 1 記載の基板処理方法。

【請求項 3】 前記超音波洗浄用流体は、純水であることを特徴とする請求項 2 記載の基板処理方法。

【請求項 4】 前記第 3 の工程は、前記基板を超音波洗浄用流体により洗浄した後に高速回転して乾燥する工程を有することを特徴とする請求項 2 又は請求項 3 記載の基板処理方法。

【請求項 5】 前記金属材料は、銅、タングステン又はアルミニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 4 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 6】 前記有機アルカリは、第四級アンモニウム塩及び／又は有機アミン類であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 5 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 7】 前記第四級アンモニウム塩は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチルー 2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド (TMAH)、トリメチルー 2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド (コリン) からなる群から選択する少なくとも 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の基板処理方法。

【請求項 8】 前記有機アミン類は、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、グアニジン及びトルイジンからなる群から選択する少なくとも 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 6 記載の基板処理方法。

【請求項 9】 前記有機アルカリ性処理液が含む錯化剤は、フッ化物イオン、分子構造中に環状骨格を有し、かつ該環を構成する炭素原子に結合した OH 基及び／又は O<sup>-</sup> 基を 1 以上有する化合物からなる群から選択する少なくとも 1 以上の物質であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 8 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 10】 前記有機アルカリ性処理液は、金属配

位子を有する第 2 の錯化剤を含み、前記第 2 の錯化剤は、ドナー原子である硫黄又は炭素を有する化合物、ドナー原子である窒素を有する化合物、金属配位基としてカルボキシル基を有する化合物、金属配位基としてカルボニル基を有する化合物からなる群から選択する少なくとも 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 9 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 11】 前記有機酸は、前記金属材料の酸化物粒子と錯体を形成するカルボン酸類であって、前記カルボン酸類は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸及びこれらの塩からなる群から選択する少なくとも 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 10 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 12】 前記有機酸性処理液が含む錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類及び／又はフッ化アンモニウムであることを特徴とする請求項 1 乃至請求項 11 のうちいずれか 1 記載の基板処理方法。

【請求項 13】 前記ポリアミノカルボン酸類は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA)、ニトリロトリ酢酸 (NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸 (EDTA-OH) 及びこれらの塩からなる群から選択する少なくとも 1 以上の化合物であることを特徴とする請求項 12 記載の基板処理方法。

【請求項 14】 表面に金属材料が露出した状態の金属配線を有する基板に研磨液を供給して化学的機械的研磨処理を行い、該化学的機械的研磨処理後の前記基板を処理する基板処理方法であって、

前記金属材料に対して非反応性の有機酸と、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機酸性処理液により前記基板を洗浄する第 1 の工程と、

前記第 1 の工程の後に、前記金属材料に対して非反応性の有機アルカリと、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機アルカリ性処理液により前記基板を洗浄する第 2 の工程とを有することを特徴とする基板処理方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、基板処理方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小形化が進む中で半導体デバイスの高密度化に伴う配線の多層化が進んでおり、半導体基板上の金属配線の形成や多層配線の層間絶縁膜を平坦化する技術として、化学的機械的研磨（以下、CMP という）が用いられている。

【0003】CMPは、スラリーと呼ばれる研磨剤と化学薬品との混合物（以下、研磨液ともいう）を供給しながら基板としての半導体ウエハをパフと呼ばれる布に圧接させ、この状態で半導体ウエハ及び／又はパフを回転させることにより、半導体ウエハ上の層間絶縁膜や金属材料を研磨して膜を平坦化する技術である。

【0004】CMPにより処理された後の基板としての半導体ウエハ表面上には、使用した研磨剤（アルミナ粒子やシリカ粒子）等のパーティクルや、化学薬品に含まれる金属不純物及び半導体ウエハ上の金属配線に使用した金属のイオン及び微粒子が大量に付着している。例えば、銅等の金属イオンは、半導体ウエハ内に拡散して絶縁抵抗を低下させ、半導体デバイスに悪影響を与えることから、半導体ウエハ表面を高清浄度に洗浄し、パーティクルや金属不純物のイオン及び微粒子を完全に除去する必要がある。

#### 【0005】

【発明が解決しようとする課題】従来、CMPにより処理された後の基板の洗浄処理方法として、いわゆるRCA洗浄が行われている。RCA洗浄は、アルカリ溶液（アンモニア過酸化水素水）により、パーティクルを除去する第1の工程と、第1の工程で処理した基板を酸溶液（DHF（希フッ酸）等）で処理して金属不純物を取り除く第2の工程とを有するものである。

【0006】しかしながら、RCA洗浄の第1の工程で使用されるアンモニアは、金属をエッチングしやすく、溶液に含まれる金属不純物のイオンが基板表面に逆に付着しやすい性質を有する。例えば、基板表面に金属配線として銅配線が露出していると、銅は、アンモニアと錯体を形成して溶出し、銅の金属配線膜上に微細なピットが発生して表面の平面精度が低下することがある。また、このピット内に金属不純物のイオンが付着すると、第2の工程で酸溶液による洗浄を行っても、十分に除去することが困難になる。

【0007】また、第2の工程で使用されるDHF（希フッ酸）等は、金属に対する溶解力が強く、基板表面に露出した金属配線膜等がエッチングされやすい。

【0008】また、図8に示すように、基板としての半導体ウエハ上に金属配線等をCMPにより形成すると、いわゆるディッシングが発生する。ディッシングとは、埋め込まれた金属配線膜の中央部に窪みが発生する現象であり、図8は、基板としての半導体ウエハ上にディッシングが発生した状態を模式的に示す断面図である。

【0009】基板としての半導体ウエハ表面に露出する金属配線は、シリコン（Si）基板等からなる半導体ウエハ上にシリコン酸化物（SiO<sub>2</sub>）膜等からなる層間絶縁膜53を形成し、層間絶縁膜53の所定箇所にチタン（Ti）や窒化チタン（TiN）等からなるバリア膜52を介して銅（Cu）等の金属配線51を埋め込んで形成される。この工程において、CMPによって金属

配線51及びバリア膜52の不要な部分を研磨して除去することが行われるが、金属配線51（例えば、銅（Cu））は、バリア膜52に比べて軟らかく、研磨速度が大であることから、金属配線51の表面中央部が過剰に研磨されて窪みが発生し、ディッシング55が形成される。

【0010】そして、ディッシング55が形成されると、金属配線51とバリア膜52との境界部に段部56が発生し、この段部56及びディッシング55内にパーティクルや金属不純物等が吸着され、第1の工程及び第2の工程により洗浄を行っても、十分な洗浄効果が得られない場合がある。なお、バリア膜52は、金属配線51に使用する金属のイオンが半導体ウエハ54中に拡散することを防止するものである。

【0011】本発明は上記の点に鑑みてなされたものであって、基板表面に金属材料が露出した状態で形成された金属配線等を腐食させることがなく、かつ基板表面に対する金属不純物イオンの付着を防止可能であり、金属配線に生じた窪みや段部に付着したパーティクル及び金属不純物を確実に除去して基板の清浄度の向上が可能な基板処理方法を提供することを目的とする。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】本発明の基板処理方法は、表面に金属材料が露出した状態の金属配線を有する基板に研磨液を供給して化学的機械的研磨処理を行い、該化学的機械的研磨処理後の前記基板を処理する基板処理方法であって、前記金属材料に対して非反応性の有機アルカリと、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機アルカリ性処理液により前記基板を洗浄する第1の工程と、前記第1の工程の後に、前記金属材料に対して非反応性の有機酸と、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機酸性処理液により前記基板を洗浄する第2の工程とを有するものである。

【0013】また、前記第2の工程の後に、超音波で励振した超音波洗浄用流体により前記基板を洗浄する第3の工程を有するものである。

【0014】また、前記超音波洗浄用流体は、純水である。

【0015】また、前記第3の工程は、前記基板を超音波洗浄用流体により洗浄した後に高速回転して乾燥する工程を有するものである。

【0016】また、前記金属材料は、銅、タングステン又はアルミニウムである。

【0017】また、前記有機アルカリは、第四級アンモニウム塩及び／又は有機アミン類である。

【0018】また、前記第四級アンモニウム塩は、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシ

ド (TMAH)、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド (コリン) からなる群から選択する少なくとも1以上の化合物である。

【0019】また、前記有機アミン類は、トリメチルアミン、トリエタノールアミン、エチレンジアミン、グアニジン及びトルイジンからなる群から選択する少なくとも1以上の化合物である。

【0020】また、前記有機アルカリ性処理液が含む錯化剤は、フッ化物イオン、分子構造中に環状骨格を有し、かつ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び／又はO<sup>-</sup>基を1以上有する化合物からなる群から選択する少なくとも1以上の物質である。

【0021】また、前記有機アルカリ性処理液は、金属配位子を有する第2の錯化剤を含み、前記第2の錯化剤は、ドナー原子である硫黄又は炭素を有する化合物、ドナー原子である窒素を有する化合物、金属配位基としてカルボキシル基を有する化合物、金属配位基としてカルボニル基を有する化合物からなる群から選択する少なくとも1以上の化合物である。

【0022】また、前記有機酸は、前記金属材料の酸化物粒子と錯体を形成するカルボン酸類であって、前記カルボン酸類は、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸及びこれらの塩からなる群から選択する少なくとも1以上の化合物である。

【0023】また、前記有機酸性処理液が含む錯化剤は、ポリアミノカルボン酸類及び／又はフッ化アンモニウムである。

【0024】また、前記ポリアミノカルボン酸類は、エチレンジアミン四酢酸 (EDTA)、トランス-1, 2-シクロヘキサジアン四酢酸 (CyDTA)、ニトリロトリ酢酸 (NTA)、ジエチレントリアミンペンタ酢酸 (DTPA)、N-(2-ヒドロキシエチル) エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸 (EDTA-OH) 及びこれらの塩からなる群から選択する少なくとも1以上の化合物である。

【0025】また、本発明の基板処理方法は、表面に金属材料が露出した状態の金属配線を有する基板に研磨液を供給して化学的機械的研磨処理を行い、該化学的機械的研磨処理後の前記基板を処理する基板処理方法であって、前記金属材料に対して非反応性の有機酸と、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機酸性処理液により前記基板を洗浄する第1の工程と、前記第1の工程の後に、前記金属材料に対して非反応性の有機アルカリと、前記金属材料の粒子及び前記研磨液に含まれる金属と錯体を形成する錯化剤とを含む有機アルカリ性処理液により前記基板を洗浄する第2の工程とを有するものである。

【0026】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態について、図1乃至図4を参照して説明する。図1は、本発明

による基板処理方法の工程を示すフローチャート、図2は、本発明による基板処理方法の処理工程を示す図、図3は、本発明による基板処理方法で使用する基板洗浄装置を示す斜視図、図4は、本発明による基板処理方法で使用する超音波洗浄装置を正面から見た断面図である。

【0027】図1及び図2に示すように、本発明による基板処理方法は、基板1に対して有機アルカリ性処理液による処理を行う第1の工程Aと、第1の工程Aで処理した基板1に対して有機酸性処理液による処理を行う第2の工程Bと、第2の工程Bで処理した基板1に対して超音波洗浄及び乾燥を行う第3の工程Cとを有する。なお、基板1としては、半導体ウエハやガラス基板等の種々の基板が適用可能であるが、本発明による基板処理方法は、基板表面に金属配線等が形成され、金属材料 (例えば銅 (Cu)、タングステン (W)、アルミニウム (Al) 等) が露出した半導体ウエハの化学的機械的研磨 (CMP) 処理後の洗浄処理に好適である。

【0028】まず、本発明による基板処理方法の第1の工程Aについて説明する。第1の工程Aは、有機アルカリ性処理液を基板1の表裏両面に供給しながら洗浄して、基板1の表面に付着したパーティクルの除去を行う工程である。また、図3に示すように、第1の工程Aで使用する基板洗浄装置2は、それぞれ基板1の表裏両面に対応して配置された一対の回転ブラシ3a及び回転ブラシ3bと、基板1の表裏両面に対して洗浄用流体 (この場合、有機アルカリ性処理液) を供給する洗浄用流体供給ノズル9と、基板1を保持するとともに、回転駆動する駆動手段としての駆動ローラ7及び保持ローラ6a乃至保持ローラ6eとを有する。

【0029】基板1を回転駆動する駆動手段としての駆動ローラ7及び保持ローラ6a乃至保持ローラ6eは、それぞれ、軸部材8cに嵌着されたローラ部材8aと、このローラ部材8aの下部に位置する大径の段状部8bとを有する。また、駆動ローラ7は、軸部材8cがモータ等の駆動力付与手段 (図示せず) に連結され、例えば矢印R方向 (又は、その逆方向) に正逆回転可能であり、保持ローラ6a乃至保持ローラ6eは、各々軸部材8cを中心として矢印R方向及びその逆方向に回転自在になっている。なお、駆動ローラ7及び保持ローラ6a乃至保持ローラ6eのうち、少なくともいずれか1 (例えば、保持ローラ6a及び保持ローラ6e) は、移動機構 (図示せず) によって全体が矢印P及び矢印Q方向に移動可能であり、基板1の搬入時には矢印P方向に移動して退避し、基板1が基板搬送装置 (図4に爪部19のみ図示) により搬入されると矢印Q方向に移動して基板1を所定の位置に保持する。この状態で、基板1の周縁部は、駆動ローラ7及び保持ローラ6a乃至保持ローラ6eにそれぞれ係合保持される。

【0030】回転ブラシ3a及び3bは、基板1の表裏両面に対応して延在しており、軸部5aに、PVA (ポ

リビニルアルコール)等からなるブラシ部5bが被覆され、ブラシ部5bの表面に多数の突部5cが形成されている。また、回転ブラシ3a及び3bは、それぞれ矢印Z方向に移動可能であり、基板1が基板搬送装置(図4に爪部19のみ図示)により搬入される際には、回転ブラシ3a及び回転ブラシ3bがそれぞれ、上方及び下方に退避し、基板1が所定の位置に保持されると、各々逆方向に移動して、基板1の表裏両面に当接する。また、回転ブラシ3a及び回転ブラシ3bは、駆動機構(図示せず)に連結しており、互いに逆方向(矢印S及び矢印T方向)に回転駆動される構成になっている。

【0031】したがって、駆動ローラ7を駆動力付与手段(図示せず)によって矢印R方向(又はその逆方向)に回転すれば、基板1は、矢印W方向(又はその逆方向)に回転駆動され、この状態で洗浄用流体供給ノズル9から洗浄用流体(この場合、有機アルカリ性処理液)を滴下し、回転ブラシ3a及び3bを互いに逆方向(矢印S及び矢印T方向)に回転駆動することにより、基板1の表裏両面が回転ブラシ3a及び3bの突部5cに接触して洗浄される。また、洗浄用流体(この場合、有機アルカリ性処理液)による洗浄が完了すると、基板1の表裏両面に対して純水が供給され、基板1上に残留している洗浄用流体及び基板1から離脱したパーティクル等が洗浄される。

【0032】第1の工程Aの処理が完了すると、基板1は、基板搬送装置(図4に爪部19のみ図示)によって搬出され、第2の工程Bに向けて搬送される。なお、基板1を搬出する際の基板洗浄装置2の動作は、搬入時と逆の動作であり、基本動作は同一であることから、詳細な説明を省略する。

【0033】次に、第1の工程Aで使用する有機アルカリ性処理液について説明する。この有機アルカリ性処理液は、基板1の表面に金属材料が露出した状態で形成された金属配線(例えば、銅(Cu)、タングステン

(W)、アルミニウム(Al)等)に対して非反応性の有機アルカリと、金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤とを含むものである。また、本発明による有機アルカリ性処理液は、有機アルカリを主成分とし、好ましくは過酸化水素と水とを含有するものであり、pH値が7より大のものである。なお、基板1上には、CMPによって、金属配線に使用した金属材料の粒子が生じることから、有機アルカリ性処理液に添加する錯化剤は、基板1の表面に露出して形成された金属材料の粒子及び使用した研磨液に含まれる金属とキレート錯体を形成しやすい化合物を選択することが好ましい。

【0034】有機アルカリとしては、第四級アンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩及び有機アミン類を使用することができ、通常1〜30重量%水溶液として使用することが好ましい。第四級アンモニウムヒ

ドロキシドとしては、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)、トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド(コリン)等が代表的なものとしてあげられるが、これらに限定されるものではない。また、有機アミン類としては、トリメチルアミン、トリエタノールアミン等の第三級アミン、エチレンジアミンなどのジアミン類、グアニジン、トルイジン等を使用することができる。これらの有機アルカリは、2種類以上添加してもよい。

【0035】また、有機アルカリ性処理液に過酸化水素を混合する場合には、通常20〜40重量%の水溶液として使用され、通常、全処理液中の過酸化水素濃度が0.01〜30重量%の濃度範囲になるように用いられる。

【0036】有機アルカリ性処理液に添加するキレート剤等の錯化剤としては、例えば、フッ化物イオン、分子構造中に環状骨格を有し、かつ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO<sup>-</sup>基を1以上有する化合物からなる群から選択する少なくとも1以上の物質が好ましい。

【0037】有機アルカリ性処理液にフッ化物イオンを添加する場合には、どのような形態で添加してもよいが、通常、有機アルカリのフッ化物又はフッ化アンモニウムとして添加される。全処理液中のフッ化物イオン濃度は、0.15mol/l以上であり、好ましくは0.20mol/l以上で、上限は2.0mol/lである。

【0038】また、有機アルカリ性処理液に分子構造中に環状骨格を有し、かつ該環を構成する炭素原子に結合したOH基及び/又はO<sup>-</sup>基を1以上有する有機錯化剤を添加する場合には、有機アルカリ性処理液中の総添加量として、通常、10<sup>-7</sup>〜5重量%、好ましくは10<sup>-6</sup>〜0.1重量%の範囲で添加することが好ましく、以下に示すものを使用可能であるが、特にこれらに限定されるものではない。また、分子構造中の環状骨格としては、脂環式化合物、芳香族化合物、あるいは複素環式化合物に対応する環状骨格のいずれでもよく、これらの環状骨格が分子構造中に1つ以上あればよい。なお、具体例はOH基を有する化合物として例示するが、そのアンモニウム塩等の対応する塩も含む。また、化合物名の後の□内には通称又は略称を示す。

【0039】(1)OH基を1つのみ有するフェノール類及びその誘導体

フェノール、クレゾール、エチルフェノール、t-ブチルフェノール、メトキシフェノール、サリチルアルコール、クロロフェノール、アミノフェノール、アミノクレゾール、アミドール、p-(2-アミノエチル)フェノール、サリチル酸、o-サリチルアニリド、ナフトール、ナフトールスルホン酸、7-アミノ-4-ヒドロキシ-2-ナフトレンジスルホン酸など。

【0040】(2) OH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体

カテコール、レゾルシノール、ヒドロキノン、4-メチルピロカテコール、2-メチルヒドロキノン、ピロガロール、1, 2, 5-ベンゼントリオール、1, 3, 5-ベンゼントリオール、2-メチルフロログルシノール、2, 4, 6-トリメチルフロログルシノール、1, 2, 3, 5-ベンゼンテトラオール、ベンゼンヘキサオール、タイロン、アミノレゾルシノール、2, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、3, 4-ジヒドロキシベンズアルデヒド、ジヒドロキシアセトフェノン、3, 4-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、2, 3, 4-トリヒドロキシ安息香酸、2, 4-ジヒドロキシ-6-メチル安息香酸、ナフタレンジオール、ナフタレントリオール、ニトロナフトール、ナフタレントテトラオール、ビナフチルジオール、4, 5-ジヒドロキシ-2, 7-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 2, 3-アントラセントリオール、1, 3, 5-トリス((2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)アミノメチル)ベンゼン [MECAM]、1, 5, 10-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 10-トリアザデカン [3, 4-LICAM]、1, 5, 9-トリス(2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)-1, 5, 9-シクロトリアザトリデカン [3, 3, 4-CYCAM]、1, 3, 5-トリス((2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)カルバミド)ベンゼン [3, 3, 4-CYCAM]、1, 3, 5-トリス((2, 3-ジヒドロキシベンゾイル)カルバミド)ベンゼン [TRIMCAM]、エンテロバクチン、エナンシクロエンテロバクチンなど。

【0041】(3) ヒドロキシベンゾフェノン類  
ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 6-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 5, 6'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 3', 4, 4', 6-ペンタヒドロキシベンゾフェノンなど。

【0042】(4) ヒドロキシベンズアニリド類  
o-ヒドロキシベンズアニリドなど

(5) ヒドロキシアニル類  
グリオキサールビス(2-ヒドロキシアニル)など

(6) ヒドロキシビフェニル類  
ビフェニルテトラオールなど。

【0043】(7) ヒドロキシキノン類及びその誘導体  
2, 3-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、5-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノン、ジヒドロキシアントラキノン、1, 2-ジヒドロキシ-3-(アミノメチル)アントラキノン-N, N'-2-酢酸 [アリザリンコンブレキサン]、トリヒドロキシアントラキノンなど。

【0044】(8) ジフェニル又はトリフェニルアルカン誘導体

ジフェニルメタン-2, 2'-ジオール、4, 4', 4"-トリフェニルメタントリオール、4, 4'-ジヒドロキシフクソン、4, 4'-ジヒドロキシフクソン、4, 4'-ジヒドロキシ-3-メチルフクソン、ピロカテコールバイオレット [PV] など。

【0045】(9) アルキルアミンのフェノール誘導体  
エチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸 [EDDHA]、N, N-ビス(2-ヒドロキシベンジル)エチレンジアミン-N, N-2-酢酸 [HBED]、エチレンジアミンジヒドロキシメチルフェニル酢酸 [EDDHMA] など

(10) アルキルエーテルのフェノール誘導体  
3, 3'-エチレンジオキシジフェノールなど。

【0046】(11) アゾ基を有するフェノール類及びその誘導体

4, 4' ビス(3, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)-2, 2'-スチルベンジルスルホン酸2アンモニウム [スチルパゾ]、2, 8-ジヒドロキシ-1-(8-ヒドロキシ-3, 6-ジスルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、o, o'-ジヒドロキシアゾベンゼン、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-5-メチルフェニルアゾ)-4-ナフタレンジルスルホン酸 [カルマガイト]、クロロヒドロキシフェニルアゾナフトール、1', 2-ジヒドロキシ-6-ニトロ-1, 2'-アゾナフタレン-4-スルホン酸 [エリオクロームブラックT]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、5-クロロ-2-ヒドロキシ-3-(2, 4-ジヒドロキシフェニルアゾ)ベンゼンスルホン酸 [ルモガリオン]、2-ヒドロキシ-1-(2-ヒドロキシ-4-スルホ-1-ナフチルアゾ)-3-ナフタレン酸 [NN]、1, 8-ジヒドロキシ-2-(4-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、1, 8-ジヒドロキシ-2, 7-ビス(2-スルホフェニルアゾ)-3, 6-ナフタレンジルスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]-3-ヒドロキシベンゼンスルホン酸、2-[3-(2, 4-ジメチルフェニルアミノカルボキシ)-2-ヒドロキシ-1-ナフチルアゾ]フェノールなど。

【0047】(12) OH基を有する複素環式化合物類及びその誘導体

8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、キノリンジオール、1-(2-ピリジンアゾ)-2-ナフトール、2-アミノ-4, 6, 7-ブテリジントリオール、5, 7, 3', 4'-テトラヒドロキシフラボン [ルテオリン]、3, 3'-ビス[N, N-ビス(カルボキシメチル)アミノメチル]フルオレセイン [カルセイン]、2, 3-ヒドロキシピリジンなど。

【0048】(13) OH基を有する脂環式化合物類及



びその誘導体

シクロペンタノール、クロコン酸、シクロヘキサノール、シクロヘキサジオール、ジヒドロキシジキノイル、トロポロン、6-イソプロピルトロポロンなど。

【0049】上記(1)乃至(13)からなる群から選択する有機錯化剤は、錯化剤コストや添加する有機アルカリ性処理液中における化学的安定性等を考慮して少なくとも1種類以上を添加すればよいが、金属付着防止効果の点で、特にエチレンジアミンジオルトヒドロキシフェニル酢酸[EDDHA]等のアルキルアミンのフェノール誘導体、カテコール、タイロン等のOH基を2つ以上有するフェノール類及びその誘導体が優れている。

【0050】また、上記(1)乃至(13)からなる群から選択する有機錯化剤の他に、金属配位子を有する第2の錯化剤を添加すれば、金属付着防止効果が向上し、より好適である。以下に、第2の錯化剤として添加される化合物を例示するが、特にこれらに限定されるものではない。また、以下の説明において、ドナー原子とは、金属との配位結合に必要な電子を供給可能な原子をいう。

【0051】[A] ドナー原子である硫黄又は炭素を有する錯化剤

(14) ドナー原子である硫黄を有する錯化剤

配位基として、式 $HS^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 $RS^-$ 、 $R-COS^-$ 、 $R-CSS^-$ 、若しくは $CS_3^{2-}$ で示される基の少なくとも1を有するか、又は $RSH$ 、 $R'_2S$ 若しくは $R_2C=S$ で示されるチオール、スルフィド若しくはチオカルボニル化合物から選ばれるものがある。ここでRはアルキル基を表し、R'はアルキル基又はアルケニル基を表し、さらに互いに連結して硫黄原子を含む環を形成することもできる。具体的には、 $HS^-$ 基又は $S^{2-}$ 基を有するものとして硫化水素又はその塩、あるいは硫化アンモニウム等の硫化物； $S_2O_3^{2-}$ 基を有するものとしてチオ硫酸又はその塩； $RSH$ 又は $RS^-$ 基を有するものとしてチオール、エタンチオール、1-プロパンチオールなどの低級アルキルチオール又はその塩； $R-COS^-$ 基を有するものとしてチオ酢酸、ジチオシュウ酸又はその塩； $R-CSS^-$ 基を有するものとしてエタンジビス(ジチオ酸)、ジチオ酢酸又はその塩； $CS_3^{2-}$ 基を有する基を有するものとして、トリチオ炭酸又はその塩； $R'_2S$ で示されるスルフィドとして、硫化メチル、メチルチオエタン、硫化ジエチル、硫化ビニル、ベンゾチオフェンなど； $R_2C=S$ 基で示されるチオカルボニル化合物としてプロパンチオン、2, 4-ペンタンジチオンなどがあげられる。

【0052】(15) ドナー原子である炭素を有する錯化剤

配位基として、 $NC^-$ 、 $RNC$ 、 $RCC^-$ を有するものがある。例えば、シアン化水素、シアン化アンモニウム等のシアン化物類、イソシアン化エチル等のイソシアン化

物類、アリレン、金属アセチリドなど。

【0053】[B] ドナー原子である窒素を有する錯化剤として、以下の(16)乃至(29)がある。

(16) モノアミン類

エチルアミン、イソプロピルアミン、ビニルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、N-メチルエチルアミン、トリエチルアミン、ベンジルアミン、アニリン、トルイジン、エチルアニリン、キシリジン、チミルアミン、2, 4, 6-トリメチルアニリン、ジフェニルアミン、N-メチルジフェニルアミン、ピフェニルアミン、ベンジジン、クロロアニリン、ニトロソアニリン、アミノベンゼンスルホン酸、アミノ安息香酸など。

【0054】(17) ジアミン及びポリアミン類

エチレンジアミン、プロピレンジアミン、トリメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジアミノベンゼン、トルエンジアミン、N-メチルフェニレンジアミン、トリアミノベンゼン、アミノジフェニルアミン、ジアミノフェニルアミンなど。

【0055】(18) アミノアルコール類

エタノールアミン、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-(エチルアミノ)エタノール、2, 2'-イミノジエタノール、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、エチルジエタノールアミン、3-ジエチルアミノ-1, 2-プロパンジオール、トリエタノールアミンなど。

【0056】(19) アミノフェノール類

アミノフェノール、p-アミノフェノール硫酸塩、(メチルアミノ)フェノール、アミノレゾルシノールなど。

【0057】(20) アミノ酸類グリシン、グリシンエチルエステル、サルコシン、アラニン、アミノ酪酸、ノルバリン、バリン、イソバリン、ノルロイシン、ロイシン、イソロイシン、セリン、L-トレオニン、システイン、シスチン、メチオニン、オルニチン、リシン、アルギニン、シトルリン、アスパラギン酸、アスパラギン、グルタミン酸、グルタミン、β-ヒドロキシグルタミン酸、N-アセチルグリシン、グリシルグリシン、ジグリシルグリシン、フェニルアラニン、チロシン、L-チロキシン、N-フェニルグリシン、N-ベンザイルグリシンなど。

【0058】(21) イミノカルボン酸類

イミノ2酢酸、ニトリロ3酢酸、ニトリロ3プロピオン酸、エチレンジアミン2酢酸[EDDA]、エチレンジアミン4酢酸[EDTA]、ヒドロキシエチルエチレンジアミン4酢酸[EDTA-OH]、トランス-1, 2-ジアミノシクロヘキサン4酢酸[CyDTA]、ジヒドロキシエチルグリシン[DHGE]、ジアミノプロパノール4酢酸[DPTA-OH]、ジエチレントリアミン5酢酸[DTPA]、エチレンジアミン2プロピオン

10

20

30

40

50

2 酢酸 [EDDP]、グリコールエーテルジアミン4 酢酸 [GEDTA]、1, 6-ヘキサメチレンジアミン4 酢酸 [HDTA]、ヒドロキシエチルイミノ2 酢酸 [HIDA]、メチルEDTA (ジアミノプロパン4 酢酸)、トリエチレンテトラミン6 酢酸 [TTHA]、3, 3'-ジメトキシベンジジン-N, N', N'-4 酢酸など。

#### 【0059】(22) イミノホスホン酸類

エチレンジアミン-N, N'-ビス(メチレンホスホン酸) [EDDPO]、エチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸) [EDTPO]、ニトリロトリス(メチレンホスホン酸) [NTPO]、ジエチレントリアミンペンタ(メチレンホスホン酸) [ETTPO]、プロピレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸) [PDTMP] など。

#### 【0060】(23) 複素環式アミン類

ピリジン、コニリン、ルチジン、ピコリン、3-ピリジノール、イソニコチン酸、ピコリン酸、アセチルピリジン、ニトロピリジン、4-ピリドン、ビピリジル、2, 4, 6-トリス(2-ピリジル)-1, 3, 5-トリアジン [TPTZ]、3-(2-ピリジル)-5, 6-ビス(4-スルフォニル)-1, 2, 4-トリアジン [PDTS]、syn-フェニル-2-ピリジルケトキシム [PPKS] などのピリジン類、キノリン、キナルジン、レビジン、ジメチルキノリン、8-キノリノール、2-メチル-8-キノリノール、メトキシキノリン、クロロキノリン、キノリンジオール、キナルジン酸、キニン酸、ニトロキノリン、キヌリン、キヌレン酸、8-アセトキシキノリン、ピシンコニン酸などのキノリン類、イソキノリン類、アクリジン、9-アクリドン、フェナントリジン、ベンゾキノリン、ベンゾイソキノリンなどのベンゾキノリン類、ナフトキノリンなどのナフトキノリン類、o-フェナントロリン、2, 9-ジメチル-1, 10-フェナントロリン、バソクプロイン、バソクプロインスルホン酸、バソフェナントロリン、バソフェナントロリンスルホン酸、2, 9-ジメチル-4, 7-ジフェニル-1, 10-フェナントロリンなどのフェナントロリン類、ピラゾール、5-ピラロゾンなどのピラゾール類、イミダゾール、メチルイミダゾールなどのイミダゾール類、2-イミダゾリン、イミダゾリジン、エチレン尿素などのイミダゾリンおよびイミダゾリジン類、ベンゾイミダゾールなどのベンゾイミダゾール類、ジアジン、ピリミジン、ピラジンなどのジアジン類、ウラシル、チミンなどのヒドロピリミジン類、ピペラジンなどのピペラジン類、シンノリン、フェナジンなどのベンゾジアジンおよびジベンゾジアジン類、トリアジン類、プリン類、オキサゾール、4-オキサゾロン、イソオキサゾール、アゾキシムなどのオキサゾールおよびイソオキサゾール類、4H-1, 4-オキサジン、モルホリンなどのオキサジン類、チアゾールおよびベンゾチア

ゾール類、イソチアゾール類、チアジン類、ピロール類、ピロリン類およびピロリジン類、インドール類、インドリン類、イソインドール類、カルバゾール類、インジゴ類、ポルフィリン類など。

#### 【0061】(24) アミド及びイミド類

カルバミン酸、カルバミド酸アンモニウム、オキサミド酸、オキサミド酸エチル、N-ニトロカルバミド酸エチル、カルバニル酸、カルバニロニトリル、オキサニル酸、ホルムアミド、ジアセトアミド、ヘキサニルアミド、アクリルアミド、乳酸アミド、シアノアセトアミド、オキサミド、スクシンアミド、サリチルアミド、ニトロベンズアミド、スクシンイミド、マレイミド、フタル酸イミドなど。

#### 【0062】(25) アニリド類

ホルムアニリド、アセトアニリド、ヒドロキシアニリド、クロロアニリド、メトキシアセトアニリド、オキサニリドなど。

#### 【0063】(26) 尿素、チオ尿素及びその誘導体

尿素、N-メチル尿素、N, N'-エチリデン尿素、アロファン酸、グリコルル酸、オキサフル酸、ピウレット、N-ニトロ尿素、アゾジカルボンアミド、チオ尿素、メチルチオ尿素、ジメチルチオ尿素など。

#### (27) オキシム類

ホルムアルドキシム、p-ベンゾキノンジオキシム、ベンズアルドキシム、ベンジルジオキシムなど。

#### 【0064】(28) 窒素同士が結合した配位基を有するもの

アゾベンゼン、アゾトルエン、メチルレッド、アゾベンゼンジカルボン酸、ヒドロキシアゾベンゼン、アゾキシベンゼンなどのヒドラジン及びヒドラジド類として、フェニルヒドラジン、p-プロモフェニルヒドラジン、p-ニトロフェニルヒドラジン、N', -フェニルアセトヒドラジドなどのアゾおよびアゾキシ化合物類、ヒドラゾベンゼン、ヒドラゾ2安息香酸などのヒドラゾ化合物類、オキサリックビス(サリシリデンヒドラジド)、サリシルアルデヒド(2-カルボキシフェニル)ヒドラゾン、ベンズアルデヒドヒドラゾン、アセトアルデヒドフェニルヒドラゾンなどのヒドラゾン類、ベンジリデンアジンなどのアジン類、ベンゾイルアジドなどのアジド類、ベンゼンジアゾニウムクロリドなどのジアゾニウム塩類、ベンゼンジアゾヒドロキシドなどのジアゾ化合物類、セミカルバジドなどのセミカルバジド類、チオセミカルバジドなどのチオセミカルバジド類など。

#### 【0065】(29) その他

アジ化アンモニウム、アジ化ナトリウムなどのアジ化物類、アセトニトリルなどのニトリル類、アミド硫酸、イミド2硫酸、ニトリド3硫酸、チオシアン酸、チオシアン酸アンモニウムなど。

【0066】[C] 金属配位基としてカルボキシル基を有する錯化剤に以下の(30)乃至(33)がある。

10

20

30

40

50

## (30) モノカルボン酸類

ギ酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、イソ酪酸、吉草酸、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸、ステアリン酸、アクリル酸、クロトン酸、オレイン酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、フルオロ酢酸、安息香酸、メチル安息香酸、クロロ安息香酸、ニトロ安息香酸、スルホカルボン酸、フェニル酢酸など。

## 【0067】(31) ポリカルボン酸類

シュウ酸、マロン酸、コハク酸、マレイン酸、フマル酸、1, 2, 3-プロパントリカルボン酸、クロロコハク酸、フタル酸、1, 3, 5-ベンゼントリカルボン酸、ジクロロフタル酸、ニトロフタル酸、フェニルコハク酸など。

## 【0068】(32) 水酸基4以下のヒドロキシモノカルボン酸類

水酸基を1つ有するものとして、グリコール酸、乳酸、2-ヒドロキシ酪酸、ヒドロアクリル酸、ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、スルホサリチル酸など、水酸基を2つ有するものとして、グリセリン酸、8, 9-ジヒドロキステアリン酸、2, 4-ジヒドロキシ安息香酸、プロトカテク酸など、水酸基を3つ有するものとして、没食子酸など。

## 【0069】(33) 水酸基4以下のヒドロキシジカルボン酸類

水酸基を1つ有するものとして、タルトロン酸、リンゴ酸、2-ヒドロキシブタン2酢酸、2-ヒドロキシドデカン2酢酸、ヒドロキシフタル酸など、水酸基を2つ有するものとして、酒石酸、3, 4-ジヒドロキシフタル酸など、水酸基を4つ有するものとして、テトラヒドロキシコハク酸など。

【0070】[D] 金属配位基としてカルボニル基を有する錯化剤として以下の(34)乃至(41)がある。

## (34) 脂肪族アルデヒド類

ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、プロピオンアルデヒド、イソブチルアルデヒド、アクリルアルデヒド、クロトンアルデヒド、クロロアセトアルデヒド、ジクロロアセトアルデヒド、ブチルクロラール、ヒドロキシアセトアルデヒド、ラクタルデヒド、D-グリセリンアルデヒド、ホルマール、アセタール、ジクロロアセタールなど。

## 【0071】(35) 脂肪族ケトン類

アセトン、エチルメチルケトン、2-メチルペンタノン、3-ペンタノン、3-メチル-2-ブタノン、4-メチル-2-ペンタノン、ピナコリン、2-ヘプタノン、3-ヘプタノン、4-ヘプタノン、6-メチル-ヘプタノン、ジイソブチルケトン、ジ-tert-ブチルケトン、ジヘキシルケトン、メチルビニルケトン、アリルアセトン、1-クロロ-2-プロパノン、1, 1-ジクロロ-2-プロパノン、ヒドロキシアセトン、ジヒドロキシアセトンなど。

## 【0072】(36) ポリオキソ化合物類

グリオキサール、マロンアルデヒド、スクシンアルデヒドなどのジおよびポリアルデヒド類、ジアセチル、アセチルアセトン、アセトニルアセトンなどのジおよびポリケトン類、ビルビンアルデヒド、4-オキソペンタナールなどのケトアルデヒド類など。

## 【0073】(37) ケテン類

ケテン、ジメチルケテンなど。

## (38) ケトカルボン酸およびアルデヒドカルボン酸類

4, 4, 4-トリフルオロ-1-フェニル-1, 3-ブタンジオン、2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタンジオン、ビルビン酸、マロンアルデヒド酸、アセト酢酸、グリオキシル酸、メソシュウ酸、オキサロ酢酸、オキサログルタル酸など。

## 【0074】(39) 芳香族アルデヒド類および芳香族ケトン類

ベンズアルデヒド、トルアルデヒド、フェニルアセトアルデヒド、シナムアルデヒド、テレフタルアルデヒド、プロトカテクアルデヒド、アセトフェノン、メチルアセトフェノン、ベンゾフェノン、クロロアセトフェノン、ジヒドロキシベンゾフェノン、フェニルグリオキサールなど。

## 【0075】(40) キノン類

o-ベンゾキノン、p-ベンゾキノン、ナフトキノン、キンヒドロ、2, 6-ジクロロ-p-ベンゾキノン、2, 5-ジヒドロキシ-p-ベンゾキノン、テトラヒドロキシ-p-ベンゾキノン、2, 3-ヒドロキシ-1, 4-ナフトキノンなど。

## (41) トロポロン類

トロポロン、6-イソプロピルトロポロンなど。

【0076】第1の工程Aで使用する有機アルカリ性処理液は、金属(例えば、銅(Cu)、タングステン

(W)、アルミニウム(Al)等)に対する腐食性がなく、かつ金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤を含むことから、基板1の表面に金属材料(例えば、銅(Cu)、タングステン

(W)、アルミニウム(Al)等)が露出した状態で形成された金属配線の表面を荒らすことがなく、かつ基板1の表面に金属不純物イオンが付着することを防止して基板表面に付着したパーティクルに対して高い洗浄効果を奏する。なお、本発明による有機アルカリ性処理液が含む錯化剤及び第2の錯化剤は、金属の粒子やイオンに対して有効に作用して錯体を形成するが、強固に金属結合している基板1上の金属配線自体に対しては錯体を形成しにくく、腐食性を有していない。

【0077】次に、本発明による基板処理方法の第2の工程Bについて説明する。図1及び図2に示すように、第2の工程Bは、有機酸性処理液を基板1の表裏両面に供給しながら洗浄して、基板1の表面に付着した金属不純物の除去を行う工程である。なお、第2の工程Bは、

第1の工程Aと使用する洗浄用流体（この場合、有機酸性処理液）のみが異なるものであり、第2の工程Bで使用する基板洗浄装置2の構成及び動作については同一であるのでこれに関する詳細な説明を省略する。

【0078】第1の工程Aで処理された基板1は、基板搬送装置（図4に爪部19のみ図示）によって第2の工程Bの基板洗浄装置2に搬入される。基板洗浄装置2の所定の位置に基板1が保持されると、洗浄用流体供給ノズル9から洗浄用流体（この場合、有機酸性処理液）を滴下し、基板1の表裏両面を回転ブラシ3a及び3bの突部5cの接触により洗浄する。また、洗浄用流体（この場合、有機酸性処理液）による洗浄が完了すると、基板1の表裏両面に対して純水が供給され、基板1上に残留している洗浄用流体及び基板1から離脱した金属不純物等が洗浄される。そして、第2の工程Bの処理が完了すると、基板1が基板搬送装置（図4に爪部19のみ図示）によって搬出され、第3の工程Cに向けて搬送される。

【0079】第2の工程Bで使用する有機酸性処理液は、基板1の表面に金属材料（例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）等）が露出した状態で形成された金属配線に対して非反応性の有機酸と、金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤とを含むものである。また、本発明による有機酸性処理液は、有機酸を主成分とし、pH値が7より小のものである。

【0080】有機酸としては、カルボン酸類を使用することができ、シュウ酸、クエン酸、リンゴ酸、マレイン酸、コハク酸、酒石酸、マロン酸及びこれらの塩からなる群から選択する少なくとも1以上の化合物であることが好ましい。基板1上には、CMPによって、金属配線に使用した金属材料の粒子が酸化されて金属酸化物粒子が発生する場合があります。有機酸は、基板1の表面に露出して形成された金属材料の酸化物粒子とキレート錯体を形成しやすい化合物を選択することが好ましく、例えば、基板1の表面に銅の金属配線が露出している場合には、銅酸化物粒子（CuO<sub>x</sub>）とキレート錯体を形成する効果が高いシュウ酸が好ましい。なお、カルボン酸類は、強固に金属結合している金属配線自体に対しては錯体を形成しにくく、腐食性を有していない。また、基板1に形成されるバリア膜52（チタン（Ti）、窒化チタン（TiN）等）は、これらのカルボン酸類と錯体を形成せず、腐食されない。また、カルボン酸類は、0.01～5重量%の水溶液として使用することが好ましい。

【0081】有機酸性処理液に添加するキレート剤等の錯化剤としては、CMPにより処理された後の基板1上に粒子やイオンとして残留する金属不純物（例えば、使用した研磨液や基板1上の形成物に由来するカリウム（K）、カルシウム（Ca）、チタン（Ti）、銅（Cu）

u）、亜鉛（Zn）など）と錯体を形成しやすいポリアミノカルボン酸類やフッ化アンモニウムが好ましい。また、ポリアミノカルボン酸類としては、エチレンジアミン四酢酸（EDTA）、トランス-1,2-シクロヘキサンジアミン四酢酸（CyDTA）、ニトリロトリ酢酸（NTA）、ジエチレントリアミンペンタ酢酸（DTPA）、N-（2-ヒドロキシエチル）エチレンジアミン-N, N', N'-トリ酢酸（EDTA-OH）等の化合物及びその塩が好ましく、特に、半導体の特性に悪影響を及ぼさないアンモニウム塩等の金属を含まない塩が好ましい。また、錯化剤の濃度は、有機酸性処理液に対して、好ましくは1～10000ppm、より好ましくは10～1000ppmとする。

【0082】第2の工程Bで使用する有機酸性処理液は、金属（例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）等）に対する腐食性がなく、かつ金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤を含むことから、基板1の表面に金属材料が露出した状態で形成された金属配線の表面を腐食することがなく、かつ基板1の表面に付着した金属不純物に対して高い洗浄効果を奏する。なお、本発明による有機酸性処理液が含む錯化剤は、金属の粒子やイオンに対して有効に作用して錯体を形成するが、強固に金属結合している基板1上の金属配線自体に対しては錯体を形成しにくく、腐食性を有していない。

【0083】なお、本実施の形態では、最初に第1の工程Aの有機アルカリ性処理液による処理を行い、次に、第2の工程Bの有機酸性処理液による処理を行う形態になっているが、必ずしもこの順序での処理に限定するものではない。すなわち、第1の工程Aと第2の工程Bとは可逆であり、最初に有機酸性処理液によって基板1を処理し、次に、有機アルカリ性処理液による処理を行う形態であってもよい。これは、本発明による有機アルカリ性処理液に金属（例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）等）に対する腐食性がなく、かつ金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤を含むことから、基板1の表面に形成された金属配線にピットが発生せず、かつ基板1の表面に対する金属不純物イオンの付着がないことに基づく。したがって、本発明による基板処理方法は、基板の処理工程の設定の自由度が高い。

【0084】次に、本発明による基板処理方法の第3の工程Cについて説明する。第3の工程Cは、第2の工程Bで処理した基板1の表裏両面を超音波により仕上げ洗浄し、その後、乾燥を行う工程であり、第2の工程Bで処理された基板1は、図4に示すように、基板搬送装置の爪部19によって一枚ずつ把持されて第3の工程Cの超音波洗浄装置12に搬入される。本発明による基板処理方法の第3の工程Cで使用する超音波洗浄装置12は、基板1を固定保持する保持台13と、保持台13上

に設けられて基板1を支持する複数の針状の保持ピン13bと、基板1の周縁部に係合するフック状のチャック部材14と、超音波により超音波洗浄用流体（この場合、純水）を励振して基板1に対して供給する洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）17とを有する。保持台13、保持ピン13b及びチャック部材14により基板1の固定手段が構成されている。

【0085】保持台13は、円盤状に形成されており、周縁部が基板1の表面より少なくとも高く形成され、超音波洗浄用流体（この場合、純水）の飛散を防止する凸部13aになっている。また、この凸部13aの内周側に洗浄中もしくは洗浄後の超音波洗浄用流体を排出する排出ダクト23が設けられている。本実施の形態では、排出ダクト23が2箇所設けられているが、排出ダクト23は、少なくとも1箇所以上設ければよい。

【0086】保持ピン13bは、針状の部材からなり、各々基板1の裏面を一点で支持して基板1の裏面側の汚染を防止しており、例えば、等間隔で4箇所（図4では、2箇所のみ図示）に配設されている。また、チャック部材14は、基板1の円周に沿って等間隔で4箇所（図4では、2箇所のみ図示）に配設されている。チャック部材14は、開閉機構（図示せず）によって、二点差線で示す位置から実線で示す位置まで開閉可能であり、開状態（二点差線の位置）で基板1を上方より受け入れ、基板1が保持ピン13b上に載置されると閉じて（実線の位置）基板1の周縁端部を係合保持して固定する。したがって、この状態で前段の第2の処理工程Bで処理された基板1が保持台13、保持ピン13b及びチャック部材14により固定される。なお、保持ピン13b及びチャック部材14は、少なくとも3箇所以上設ければよい。

【0087】また、保持台13の裏側中心部には、軸部材15が一端側で連結されている。軸部材15の他端は回転駆動手段（図示せず）に連結されており、軸部材15は、回転駆動手段により正逆回転可能（例えば、矢印V方向に回転）になっている。また、軸部材15の回転中心には、基板1の裏面に向けて超音波洗浄用流体（この場合、純水）を供給する洗浄用流体供給路24aが形成され、保持台13の中心部を貫通して裏面用洗浄用流体噴出口24bが配設されている。なお、軸部材15の回転数は、例えば1800～2000r. p. m（リボリューションパーミニッツ）に設定されており、保持台13は、矢印V方向（又はその逆方向）に高速回転可能である。

【0088】洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）17は、発振器に接続された超音波振動子（図示せず）等を有し、内部に超音波洗浄用流体（この場合、純水）が供給されると、この発振器及び超音波振動子が所定の周波数で駆動され、超音波洗浄用流体（この場合、純水）を励振して基板1に向けて噴射する。また、洗浄用流体

噴射ノズル（超音波ノズル）17は、移動機構（図示せず）によって矢印F及び矢印G方向に移動可能であり、洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）17を移動すれば、超音波振動により励振された超音波洗浄用流体を基板1の表面全体に向けてむらなく噴射可能である。なお、超音波振動子（図示せず）の駆動周波数としては、500kHz以上の周波数を使用可能であり、本実施の形態では、駆動周波数が950kHzのハイメガソニック対応の装置になっている。

【0089】したがって、基板1が固定された保持台13を回転駆動手段（図示せず）によって矢印V方向（又はその逆方向）に回転し、洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）17に超音波洗浄用流体（この場合、純水）を供給するとともに、前記発振器及び超音波振動子（図示せず）を駆動すれば、基板1の表面を超音波で励振された超音波洗浄用流体によって精密洗浄することができる。このとき、洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）17を矢印F方向に移動しながら超音波洗浄用流体を噴射すれば、基板1の表面全面をむらなく洗浄可能である。また、基板1の表面に対して照射される強力な超音波は、基板1の裏面にも伝播することから、洗浄用流体供給路24a及び裏面用洗浄用流体噴出口24bを介して超音波洗浄用流体（この場合、純水）を基板1の裏面に対して供給すれば、基板1の表裏両面を同時に超音波洗浄することが可能である。

【0090】この超音波洗浄によって、半導体ウエハ等の基板1上の金属配線51に発生するディッシング55や段部56（図8参照）内に吸着されたパーティクル及び金属不純物等を確実に洗浄可能であり、基板1の表裏両面を精密洗浄して清浄度を向上することができる。また、超音波により励振された超音波洗浄用流体（この場合、純水）による洗浄が完了すると、保持台13の回転を維持した状態で基板1の表裏両面に対して純水が供給され、基板1上に残留している超音波洗浄用流体及び基板1から離脱したパーティクル及び金属不純物等が洗浄される。なお、本実施の形態では、超音波洗浄用流体（この場合、純水）を超音波で励振して噴射することにより高い洗浄効果が得られるものになっているが、洗浄用流体噴射ノズル17から純水等の洗浄用流体を加圧して噴射する形態にしてもよい。

【0091】そして、基板1の表裏両面に対する洗浄が完了すると、純水の供給を停止し、保持台13を所定時間回転し続けて、基板1の表裏両面に残った純水を高速回転による遠心力で飛散させて乾燥する。このとき、図2に示すように、基板1の表裏両面に対して乾燥窒素（N<sub>2</sub>）ガス等を吹き付ければ、基板1の表面に形成された金属配線（例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）等）の酸化防止及び乾燥時間の短縮を図ることが可能であり、好適である。

【0092】第3の工程Cの処理が完了すると、基板1

は、基板搬送装置の爪部19によって搬出され、後段の工程に向けて搬送される。なお、基板1を搬出する際の超音波洗浄装置12の動作は、搬入時と逆の動作であり、基本動作は同一であることから、詳細な説明を省略する。

【0093】次に、本発明による基板処理方法の処理効果について、図5(a)及び(b)を参照して説明する。図5(a)は、本発明による基板処理方法のパーティクルに対する処理効果を示す図であり、横軸が洗浄時間、縦軸がパーティクルの個数を示す。また、図5

(b)は、本発明による基板処理方法の金属不純物に対する処理効果を示す図であり、横軸が洗浄時間、縦軸が金属不純物濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)を示す。

【0094】まず、本発明による基板処理方法のパーティクルに対する処理効果について図5(a)を参照して説明する。なお、パーティクルの測定は、8インチの基板(半導体ウエハ)に少なくとも10000個以上のパーティクルを付着させたものを試供体として使用し、第1の工程A乃至第3の処理工程における洗浄時間を各々20秒及び60秒に設定して処理を行い、各洗浄時間における0.2μm以上のパーティクルの個数をレーザー反射型の表面異物検査装置(SP1)を用いて測定した。また、図5(a)は、第1の工程A(有機アルカリ性処理液による処理)、第2の工程B(有機酸性処理液による処理)及び第3の工程C(純水による超音波洗浄及び乾燥)をこの順序で順次処理した場合のものである。

【0095】図5(a)に示すように、初期値で10000個以上のパーティクルが付着した基板は、第1の工程A乃至第3の工程Cで各々少なくとも20秒ずつ洗浄すれば、パーティクルの数は、ほぼ0にまで減少し、短時間で高い洗浄効果が得られることがわかる。

【0096】次に、本発明による基板処理方法の金属不純物に対する処理効果について図5(b)を参照して説明する。なお、金属不純物濃度の測定は、8インチの基板(基板表面に銅(Cu)の金属配線をCMPにより形成した半導体ウエハであり、Cu-CMPとも称する)に銅(Cu)又は鉄(Fe)を付着させたものをそれぞれ試供体として使用し、第1の工程A乃至第3の処理工程における洗浄時間を各々20秒及び60秒に設定して処理を行い、各洗浄時間における金属不純物濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)を全反射蛍光X線分析装置(TXRF)を用いて測定した。また、図5(b)は、第1の工程A(有機アルカリ性処理液による処理)、第2の工程B(有機酸性処理液による処理)及び第3の工程C(純水による超音波洗浄及び乾燥)をこの順序で順次処理した場合のものである。

【0097】図5(b)に示すように、初期値で $1.0 \times 10^{11}$  (atoms/cm<sup>2</sup>)以上の濃度であった銅(Cu)汚染及び $1.0 \times 10^{12}$  (atoms/cm<sup>2</sup>)

m<sup>2</sup>)以上の濃度であった鉄(Fe)汚染は、いずれも第1の工程A乃至第3の工程Cで各々少なくとも20秒ずつ洗浄すれば、検出限界値( $1.0 \times 10^{10}$  (atoms/cm<sup>2</sup>))以下にまで低下し、短時間で高い洗浄効果が得られることがわかる。

【0098】(比較例1)次に、本発明による有機アルカリ性処理液のみを単独で用いた場合の金属不純物に対する洗浄効果について図6(a)及び図6(b)を参照して説明する。図6(a)は、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で使用した場合の銅(Cu)汚染に対する処理効果を示す図、(b)は、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で使用した場合の鉄(Fe)汚染に対する処理効果を示す図であり、それぞれ横軸が洗浄時間、縦軸が金属不純物濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)を示す。

【0099】なお、金属不純物濃度の測定は基板本体(シリコン(Si))が露出したもの(図6においてBareと表記)及び基板本体上に酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成したもの(図6においてSiO<sub>2</sub>と表記)の2種類の8インチ基板(半導体ウエハ)に、それぞれ銅(Cu)(図6(a))又は鉄(Fe)(図6(b))を付着させたものを試供体として使用し、有機アルカリ性処理液のみを用いて洗浄時間を20秒及び60秒に設定して処理を行い、各洗浄時間における金属不純物濃度(atoms/cm<sup>2</sup>)を全反射蛍光X線分析装置(TXRF)を用いて測定した。

【0100】まず、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で使用した場合の銅(Cu)汚染に対する処理効果について、図6(a)を参照して説明する。図6(a)に示すように、初期値で $1.0 \times 10^{12}$  (atoms/cm<sup>2</sup>)以上の濃度であった銅(Cu)汚染は、洗浄時間が長時間になるのにもなって、減少傾向を示しているが、特に、基板本体(シリコン(Si))が露出した(図6においてBareと表記)試供体において、十分な洗浄効果が得られていないことがわかる。なお、図6(a)及び(b)において、D.Lは、検出限界(Detection Level)以下であったことを示す。

【0101】一方、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で使用した場合の鉄(Fe)汚染に対する処理効果について、図6(b)を参照して説明する。図6

(b)に示すように、初期値で $1.0 \times 10^{11}$  (atoms/cm<sup>2</sup>)以上の濃度であった鉄(Fe)汚染は、洗浄時間が長時間になるのにもなって、減少傾向を示しているが、特に、基板本体上に酸化膜(SiO<sub>2</sub>)を形成した(図6においてSiO<sub>2</sub>と表記)試供体において、十分な洗浄効果が得られていないことがわかる。

【0102】したがって、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で使用するのみでは、特に金属不純物に対して十分な洗浄効果が得られないことがわかる。

10

20

30

40

50

【0103】（比較例2）次に、本発明による有機酸性処理液、有機アルカリ性処理液及び純水を各々単独で利用した場合のパーティクルに対する処理効果について、図7を参照して説明する。図7は、本発明による有機酸性処理液、有機アルカリ性処理液及び純水を各々単独で利用した場合のパーティクルに対する処理効果を示す図である。なお、パーティクルの測定は、8インチの基板（半導体ウエハ）に少なくとも10000個以上のパーティクルを付着させた試供体に対して、本発明による有機酸性処理液、有機アルカリ性処理液及び純水を各々単独で利用し、洗浄時間を20秒に設定して処理した後に0.2 $\mu$ m以上のパーティクルの個数をレーザー反射型の表面異物検査装置（SP1）を用いて測定した。

【0104】図7に示すように、本発明による有機アルカリ性処理液は、単独で利用してもパーティクルに対して所定の効果があることがわかるが、本発明による有機酸性処理液や、純水を単独で利用するのみでは、特にパーティクルに対して十分な洗浄効果が得られないことがわかる。

【0105】すなわち、（比較例1）及び（比較例2）から明らかなように、本発明による有機アルカリ性処理液又は有機酸性処理液のいずれか一方を単独で利用するのみでは、基板1を高洗浄度に洗浄することはできず、最初に第1の工程Aにおいて有機アルカリ性処理液（又は有機酸性処理液）を使用して基板1を処理し、次に第2の工程Bにおいて有機酸性処理液（又は有機アルカリ性処理液）により第1の工程Aで処理した基板1に対する処理を行う本願発明の基板処理方法が基板1の洗浄効果の向上に効果的であることがわかる。

【0106】特に、本発明による有機アルカリ性処理液及び有機酸性処理液は、金属（例えば、銅（Cu）、タングステン（W）、アルミニウム（Al）等）に対する腐食性がなく、かつ金属不純物を安定な水溶性錯体として捕捉可能なキレート剤等の錯化剤を含むことから、基板1の表面に露出して形成された金属配線を腐食することがなく、この二種類の処理液を使用することによって、基板1の表面に付着したパーティクル及び金属不純物を高効率で除去することができる。

【0107】さらに、本発明による基板処理方法は、第3の工程Cにおいて、第2の工程Bで処理した基板1に対して超音波による仕上げ洗浄を行うことから、基板1の金属配線51に発生するディッシング55や段部56（図8参照）内に吸着されたパーティクル及び金属不純物等に対しても高い洗浄効果を得ることができ、第1の工程A乃至第3の工程Cを一貫して行えば、基板1の清浄度を一層向上することが可能である。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による基板処理方法の工程を示すフローチャートである。

【図2】本発明による基板処理方法の処理工程を示す図

である。

【図3】本発明による基板処理方法で使用する基板洗浄装置を示す斜視図である。

【図4】本発明による基板処理方法で使用する超音波洗浄装置を正面から見た断面図である。

【図5】（a）は、本発明による基板処理方法のパーティクルに対する処理効果を示す図であり、横軸が洗浄時間、縦軸がパーティクルの個数を示す。（b）は、本発明による基板処理方法の金属不純物に対する処理効果を示す図であり、横軸が洗浄時間、縦軸が金属不純物濃度（atoms/cm<sup>2</sup>）を示す。

【図6】（a）は、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で利用した場合の銅（Cu）汚染に対する処理効果を示す図、（b）は、本発明による有機アルカリ性処理液を単独で利用した場合の鉄（Fe）汚染に対する処理効果を示す図であり、それぞれ横軸が洗浄時間、縦軸が金属不純物濃度（atoms/cm<sup>2</sup>）を示す。

【図7】本発明による有機酸性処理液、有機アルカリ性処理液及び純水を各々単独で利用した場合のパーティクルに対する処理効果を示す図である。

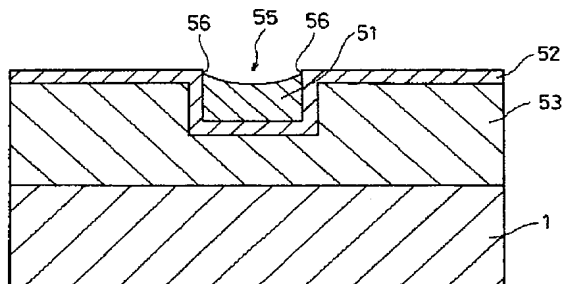
【図8】基板としての半導体ウエハ上にディッシングが発生した状態を模式的に示す断面図である。

#### 【符号の説明】

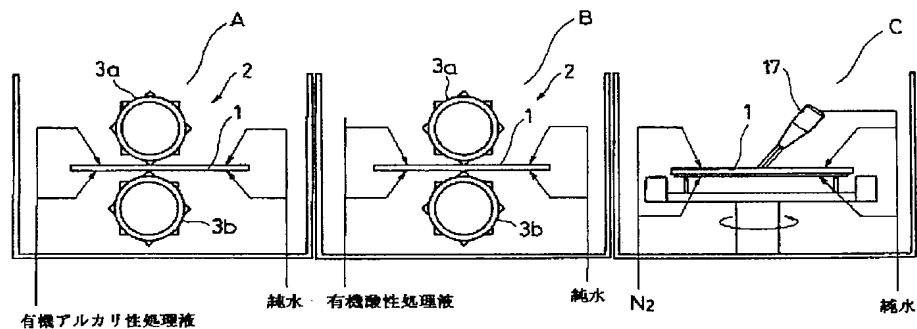
1	基板（半導体ウエハ）
2	基板洗浄装置
3 a、3 b	回転ブラシ
5 a	軸部
5 b	ブラシ部
5 c	突部
6 a～6 e	保持ローラ
7	駆動ローラ
8 a	ローラ部材
8 b	段状部
8 c	軸部材
9	洗浄用流体供給ノズル
12	超音波洗浄装置
13	保持台（固定手段）
13 a	凸部（固定手段）
13 b	保持ピン（固定手段）
14	チャック部材（固定手段）
15	軸部材
17	洗浄用流体噴射ノズル（超音波ノズル）
19	（基板搬送装置の）爪部
23	排出ダクト
24 a	洗浄用流体供給路
24 b	裏面用洗浄用流体噴出口
51	金属配線
52	バリア膜
53	層間絶縁膜

段部

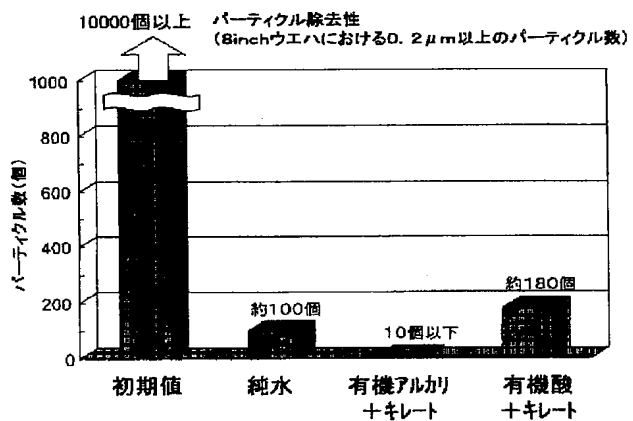
【图 8】



【図 2】

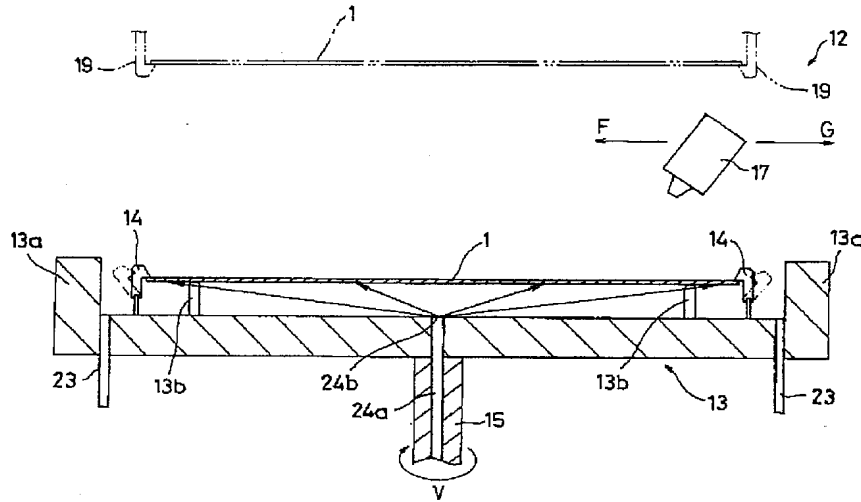


【图 7】

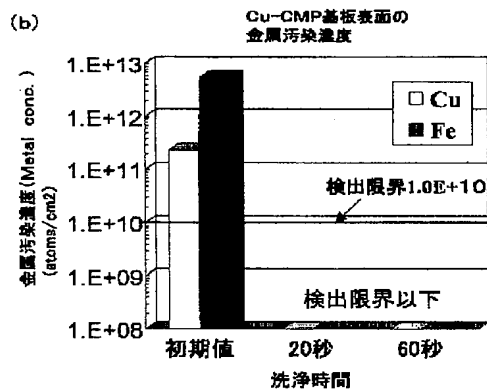
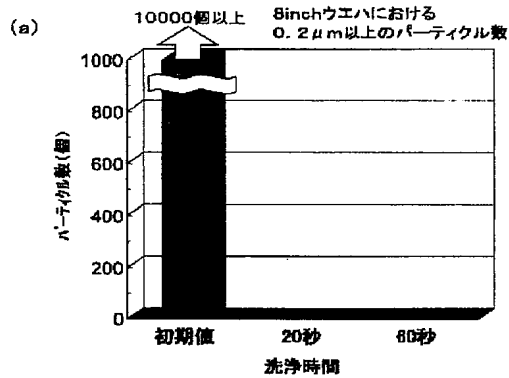




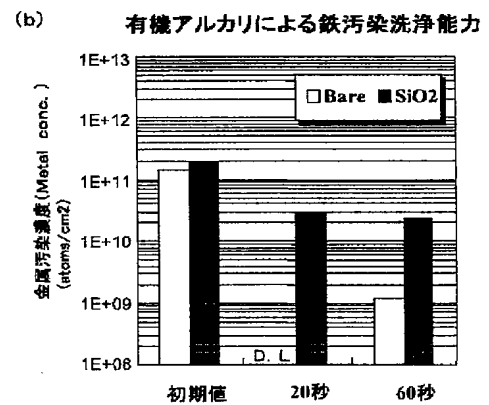
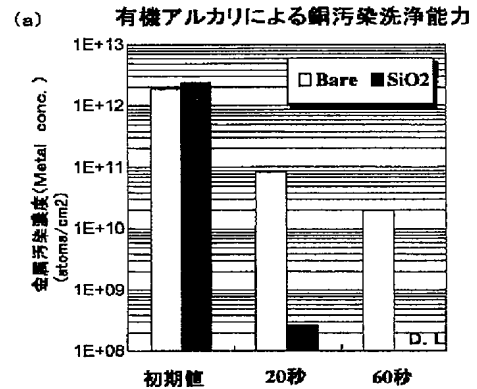
【図4】



【図5】



【図6】



## フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テームコード (参考)

C 2 3 G 1/02

C 2 3 G 1/02

1/14

1/14

H O 1 L 21/306

H O 1 L 21/306

F

(72) 発明者 大澤 忠康

東京都羽村市栄町 3-1-5 株式会社カ

イジョー内

F ターム (参考) 4K053 PA06 PA09 PA10 QA06 QA07

RA07 RA13 RA42 RA44 RA45

RA46 RA47 RA49 RA51 RA52

RA54 RA62 SA02 SA04 SA17

SA18 TA16 TA18 TA19 XA01

XA08 XA09 XA22 XA38

5F043 BB27 DD12 DD16 DD19 EE07

EE08 FF07 GG02